N° d'ordre

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE
DE GRENOBLE

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE (3e cycle)
DE CHIMIE MINERALE

par

Alain SOUCHON

APPLICATION DE LA MICROCALORIMETRIE A L'ETUDE DES REACTIONS D'OXYDATION DES METAUX

Soutenue le 16 mars 1973 devant la Commission d'Examen

MM. J. BESSON — Président

L. BONNETAIN
T. GILBERT
M. SOUSTELLE
— Examinateurs

N° d'ordre

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE
DE GRENOBLE

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE (3e cycle)
DE CHIMIE MINERALE

par

Alain S O U C H O N

APPLICATION DE LA MICROCALORIMETRIE A L'ETUDE DES REACTIONS D'OXYDATION DES METAUX

Soutenue le *16 mars 1973* *devant la Commission d'Examen*

MM. J. BESSON — *Président*

L. BONNETAIN
J. GILBERT
M. SOUSTELLE
— *Examinateurs*

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

LISTE DES PROFESSEURS

Président : Monsieur Michel SOUTIF
Vice-Président : Monsieur Gabriel CAU

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
	BESSON Jean	Electrochimie
	BEZES Henri	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BONNIER Etienne	Electrochimie Electrométallurgie
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées
	BRAVARD Yves	Géographie
	BRISSONNEAU Pierre	Physique du Solide
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique
	CHENE Marcel	Chimie papetière
	COEUR André	Pharmacie chimique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphiligraphie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique
	FELICI Noël	Electrostatique

MM.	GAGNAIRE Didier	Chimie physique
	GALLISSOT François	Mathématiques Pures
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GIRAUD Pierre	Géologie
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
Mme	KOFLER Lucie	Botanique et Physiologie végétale
MM.	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOUP Jean	Géographie
Mle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Sémiologie médicale
	MASSEPORT Jean	Géographie
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	NEEL Louis	Physique du Solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET René	Servomécanismes
	PILLET Emile	Physique industrielle
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REULOS René	Physique industrielle
	RINALDI Renaud	Physique
	ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
	SANTON Lucien	Mécanique
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SILBERT Robert	Mécanique des fluides
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLAND François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
Mme	VEYRET Germaine	Géographie
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	BULLEMER Bernhard	Physique
	HANO JUN-ICHI	Mathématiques Pures
	STEPHENS Michaël	Mathématiques Appliquées

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	BEAUDOING André	Pédiatrie
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	CARLIER Georges	Biologie végétale
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	COUMES André	Radioélectricité
	DEPASSEL Roger	Mécanique des Fluides
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GERMAIN Jean Pierre	Mécanique
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	JANIN Bernard	Géographie
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	POULOUJADOFF Michel	Electrotechnique
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	ROBERT André	Chimie papetière
	DE ROUGEMONT Jacques	Neurochirurgie
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIBILLE Robert	Construction Mécanique
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Mle	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Yves	Chimie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
	BELORIZKY Elie	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques Appliquées
	BILLET Jean	Géographie
	BLIMAN Samuel	Electronique (EIE)
	BLOCH Daniel	Electrotechnique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BOUVARD Maurice	Mécanique des Fluides

MM.	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BRUGEL Lucien	Energétique
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CONTE René	Physique
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	DURAND Francis	Métallurgie
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	GENSAC Pierre	Botanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques Appliquées
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
	JOUBERT Jean-Claude	Physique du Solide
	JULLIEN Pierre	Mathématiques Pures
	KAHANE André	Physique générale
	KUHN Gérard	Physique
	LACOUME Jean-Louis	Physique
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LANCIA Roland	Physique atomique
	LE JUNTER Noël	Electronique
	LEROY Philippe	Mathématiques
	LOISEAUX Jean-Marie	Physique Nucléaire
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire
	LUU DUC Cuong	Chimie Organique
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MAYNARD Roger	Physique du Solide
	MICHOULIER Jean	Physique (I.U.T. "A")
	MICOUD Max	Maladies infectieuses
	MOREAU René	Hydraulique (INP)
	NEGRE Robert	Mécanique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	PERRET Jean	Neurologie
	PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
	PFISTER Jean-Claude	Physique du Solide
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
Mlle	PIERY Yvette	Biologie animale

MM.	RACHAIL Michel	Médecine interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RENAUD Maurice	Chimie
	RICHARD Lucien	Botanique
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	SHOM Jean Claude	Chimie Générale
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques Appliquées
	VEILLON Gérard	Mathématiques Appliquées (INP)
	VIALON Pierre	Géologie
	VOOG Robert	Médecine interne
	VROUSSOS Constantin	Radiologie
	ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
	CHEEKE John	Thermodynamique
	GOLDSCHMIDT Hubert	Mathématiques
	SIDNEY STUARD	Mathématiques Pures
	YACOUD Mahmoud	Médedne légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BERIEL Hélène	Physiologie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Microbiologie

Fait le 30 Mai 1972

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544319_0023

A mes parents,

A Viviane,

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Cinétique Hétérogène du Département de Chimie de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, sous la direction de Monsieur M. SOUSTELLE, Maître de Recherche. Je tiens à le remercier particulièrement pour ses conseils avisés et pour l'appui que j'ai toujours trouvé auprès de lui.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur J. GILBERT qui m'a accueilli dans son Département et qui a accepté de participer au jury de cette thèse.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur le Professeur J. BESSON qui m'a fait l'honneur de présider le jury et à Monsieur le Professeur L. BONNETAIN, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrométallurgie de Grenoble, qui a bien voulu en être membre.

Que Monsieur L. NELTNER, Directeur Honoraire et Monsieur L. VIELLEDENT, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour l'aide matérielle apportée à la réalisation de ce mémoire.

A tous mes camarades de laboratoire, aux personnes du secrétariat et de l'atelier, j'adresse mes cordiaux remerciements.

INTRODUCTION

Depuis son origine le microcalorimètre a été essentiellement utilisé pour la mesure des enthalpies de réaction. Cependant, à partir de 1950 environ, l'analyse cinétique des réactions par l'évaluation de la chaleur mise en jeu en fonction du temps a fait son apparition. Des études ont été effectuées en particulier en cinétique homogène, en catalyse hétérogène et pour les cinétiques d'adsorption (1).

De grandes précautions doivent être prises pour l'utilisation du microcalorimètre CALVET lors des études de thermogénèse par suite de l'inertie de l'appareil due au caractère diffusif de la chaleur. Cette inertie retarde les échanges thermiques et déforme les courbes de thermogénèse.

Nous nous proposons dans ce qui suit d'étendre le champ d'application de la microcalorimétrie à l'étude des cinétiques de réactions hétérogènes, en particulier dans le cas de l'oxydation des métaux.

Il convient de remarquer que la microcalorimétrie se distingue des autres techniques habituellement employées pour ces études, à savoir essentiellement la thermogravimétrie et la manométrie. En effet, si dans ces dernières on obtient directement les courbes cinétiques intégrales, nous verrons que le microcalorimètre fournit comme résultat primaire la courbe donnant la vitesse de réaction en fonction du temps.

Dans une première partie, nous analyserons la technique microcalorimétrique et son adaptation à notre problème.

La deuxième partie sera consacrée à l'étude d'un exemple expérimental : l'oxydation du niobium par l'oxygène.

1ère partie

ADAPTATION DE LA MICROCALORIMETRIE A L'ETUDE DES REACTIONS GAZ-SOLIDE

CHAPITRE I

APPAREILLAGE

A - THEORIE DU MICROCALORIMETRE

a) Généralités sur la microcalorimétrie

Un calorimètre est un récipient dans lequel une transformation est analysée par ses effets thermiques. Il existe trois sortes de calorimètres :

- Les calorimètres adiabatiques dans lesquels toute la chaleur sert à élever la température du contenu : c'est cette élévation de température qui est mesurée.

- Les calorimètres isothermiques où la chaleur produite est évacuée rapidement vers l'extérieur : on enregistre cette perte de chaleur.

- Les calorimètres à conduction (type Tian-Calvet) qui sont une solution intermédiaire entre les deux premiers. La mesure qui est effectuée est celle d'un flux de chaleur, c'est-à-dire le quotient $\frac{dQ}{dt}$ d'une quantité de chaleur par un temps.

C'est ce dernier type que nous allons décrire et qui sera utilisé dans cette étude.

b) L'élément microcalorimétrique (2)

L'élément microcalorimétrique est constitué par une cellule cylindrique dans laquelle se produit le phénomène à étudier. Celle-ci est entourée d'une douille en argent (fig. 1) dont la partie extérieure constitue l'enceinte interne du microcalorimètre. Cette enceinte est reliée par deux piles thermoélectriques au bloc de l'appareil qui forme l'enceinte externe maintenue à température constante.

Ces thermopiles sont constituées de thermocouples en Platine-Platine Rhodi en série, isolés de la douille par une plaquette de mica de 0,01 mm d'épaisseur. L'une des piles sert à enregistrer le flux échangé entre les deux enceintes, l'autre peut éventuellement compenser, par effet PELTIER, les dégagements de chaleur produits dans la cellule.

c) Théorie du microcalorimètre

Une partie de la chaleur produite dans la cellule est évacuée vers l'enceinte externe par les fils de la thermopile. La force électromotrice produite par cette pile est proportionnelle au flux transmis. Ce flux de chaleur peut s'écrire :

$$\sum_{n} \alpha \, \Delta \Phi = \alpha \sum_{n} \Delta \Phi = \alpha \, \Phi$$

$\Delta\Phi$ = flux transmis par un élément de surface

n = nombre d'éléments de surface

α = fraction de l'élément de surface occupée par la soudure

Soit p le coefficient de fuites thermiques, c'est-à-dire le flux total de chaleur fourni par la cellule par une différence de température de 1°C entre les deux enceintes ; il se mesure en Cal s^{-1} $°C^{-1}$.

On peut écrire :

$$\Phi = p \, (\theta_i - \theta_e)$$

θ_e et θ_i représentent les températures des enceintes externe et interne.

L'autre partie de la chaleur produite sert à élever la température de l'enceinte interne de $d\theta$ pendant le temps dt .

Notons que cette variation de température est suffisamment faible pour ne pas modifier les conditions opératoires (isothermie de la réaction).

Si on désigne par μ la capacité calorifique apparente du contenu de cette enceinte, la puissance ainsi dissipée est égale à $\mu \frac{d\theta}{dt}$.

Si on fait le bilan thermique, la puissance calorifique fournie par la cellule à l'instant t peut donc s'écrire, si on pose $\theta = \theta_i - \theta_e$:

$$W = p\theta + \mu \frac{d\theta}{dt}$$

C'est l'équation de TIAN.

La déviation Δ de l'enregistreur galvanométrique est proportionnelle à θ :

$$\Delta = g\theta$$

et par suite :

$$W = \frac{p}{g}\Delta + \frac{\mu}{g}\frac{d\Delta}{dt} = \frac{p}{g}\left(\Delta + \frac{\mu}{p}\frac{d\Delta}{dt}\right)$$

$\frac{\mu}{p} = \tau$ est appelée constante de temps de l'appareil ; elle a, en effet, les dimensions d'un temps.

$$W = \frac{p}{g}\left(\Delta + \tau \frac{d\Delta}{dt}\right)$$

B - CORRECTION DE L'INERTIE

L'équation de Tian ne s'applique qu'aux phénomènes à variations infiniment lentes, car alors, tous les points de l'enceinte interne et de son contenu sont à la même température.

Dans le cas de phénomènes plus rapides, le signal fourni par le microcalorimètre est en retard et la courbe Δ (t) peut être déformée.

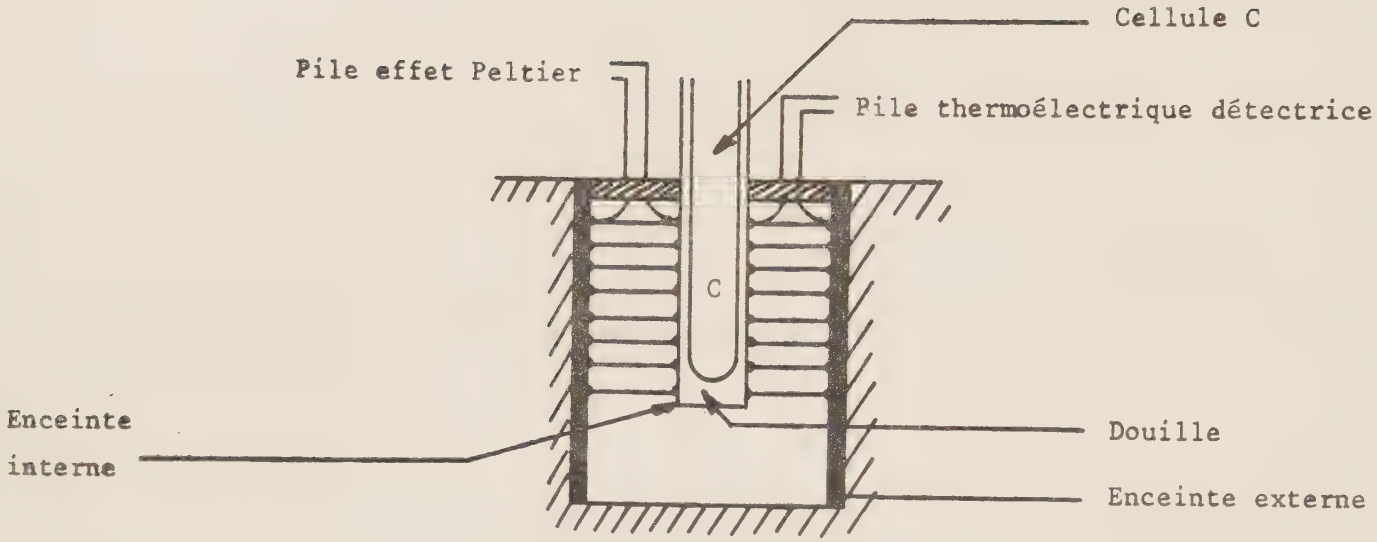


Fig. 1 : Elément microcalorimétrique

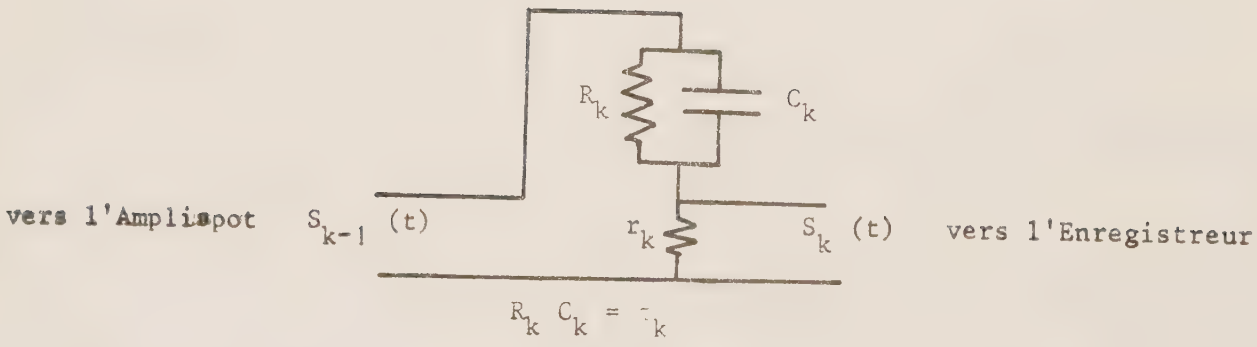


Fig. 2 : Circuit analogique de correction des thermogrammes

Désignons par $W(t)$ ce signal ; il a été montré (3) que le thermogramme vrai $s(t)$ est le produit de convolution.

$$s(t) = W(t) * f(t)$$

Pour effectuer la déconvolution du signal de sortie, on utilise la propriété suivante (4) :

Si on considère la fonction $s_n(t)$ définie par :

$$s_1(t) = s(t) + \tau_1 \frac{d\,s(t)}{dt}$$

$$s_2(t) = s_1(t) + \tau_2 \frac{d\,s_1(t)}{dt}$$

---------- (1)

$$s_n(t) = s_{n-1}(t) + \tau_n \frac{d\,s_{n-1}(t)}{dt}$$

On montre que la fonction $W(t)$ est la limite de $s_n(t)$ lorsque n tend vers l'infini. L'obtention du thermogramme vrai nécessite la réalisation des opérations (1). Les constantes de temps successives $\tau_1, \ldots \tau_n$ sont mesurées à partir d'un effet Joule produit dans l'appareil.

On peut opérer par le calcul numérique, l'expérience montre qu'il suffit en général de considérer un petit nombre de constantes de temps. Nous avons préféré une méthode analogique à l'aide d'un circuit RC représenté sur la figure 2 pour chaque opération. Afin de ne pas affaiblir le signal de façon trop importante, nous n'avons effectué qu'une seule opération, nos phénomènes étant relativement lents.

En choisissant les valeurs $R_K = 620\,000\ \Omega$ et $C_K = 150\ \mu F$ soit $\tau = 93$ s , on constate une bonne correction du signal dû à un effet Joule théorique rectangulaire (fig. 3).

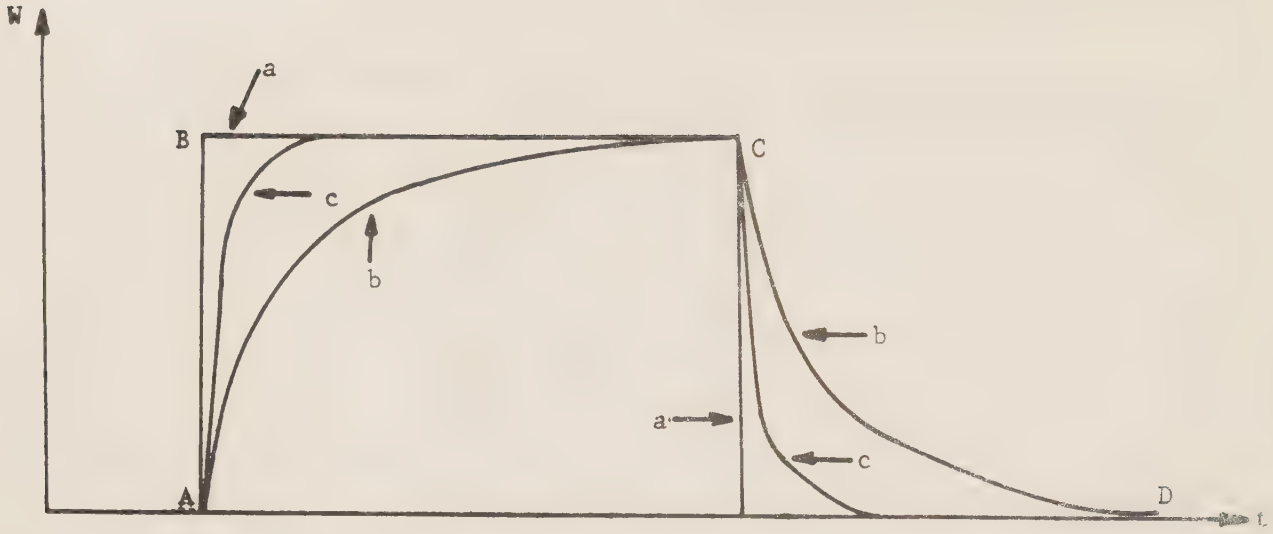


Fig. 3 : Signaux dus à un effet Joule

a) Signal théorique
b) Signal non corrigé
c) Signal corrigé à l'aide d'une constante de temps

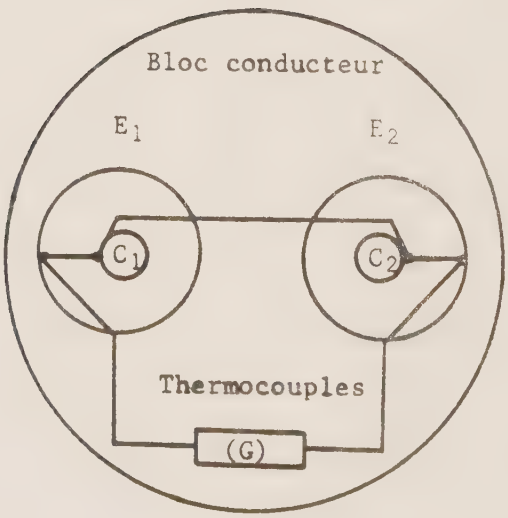


Fig. 4 : Schéma du microcalorimètre différentiel

E_1 et E_2 sont les enceintes externes

C_1 et C_2 sont les cellules

C - L'ENSEMBLE MICROCALORIMETRIQUE

a) Le microcalorimètre

Nous avons utilisé un microcalorimètre "SETARAM" modèle haute température qui permet de travailler jusqu'à 800°C. Le bloc et les enceintes sont en acier inoxydable. A l'intérieur se trouvent deux éléments calorimétriques semblables montés en différentiel. Ce montage différentiel permet d'obtenir un zéro expérimental très stable ; l'appareil est ainsi très peu sensible aux perturbations thermiques extérieures (fig. 4).

b) Régulation programmation de température

La température du microcalorimètre est fixée à l'aide d'un régulateur-programmateur à actions proportionnelle, intégrale et dérivée du type "RT 64 SETARAM". On peut ainsi travailler soit en isotherme, soit à température linéairement croissante entre 4°C/heure et 20°C/heure.

c) Détection des signaux

Le signal fourni par l'appareil est repris par un amplificateur de type "Amplispot SEFRAM" de gain 10^4. Il traverse ensuite le circuit analogique de correction et est détecté par un enregistreur à deux voies galvanométriques à tracé continu. L'une des voies donne le thermogramme corrigé, l'autre directement reliée à l'amplificateur donne le thermogramme primaire pour lequel la déviation est plus importante.

D - ADAPTATION A L'ETUDE DES REACTIONS GAZ-SOLIDE

Dans le cas particulier de notre travail, plusieurs aménagements ont été apportés à l'installation.

Nous avons utilisé des cellules A et A' (fig. 5) en quartz de diamètre extérieur 17 mm et de hauteur 63 cm. Deux passages étanches C_1 et C_2 permettent l'introduction des fils d'alimentation d'une résistance électrique en acier "inoxydable" pour l'étalonnage .

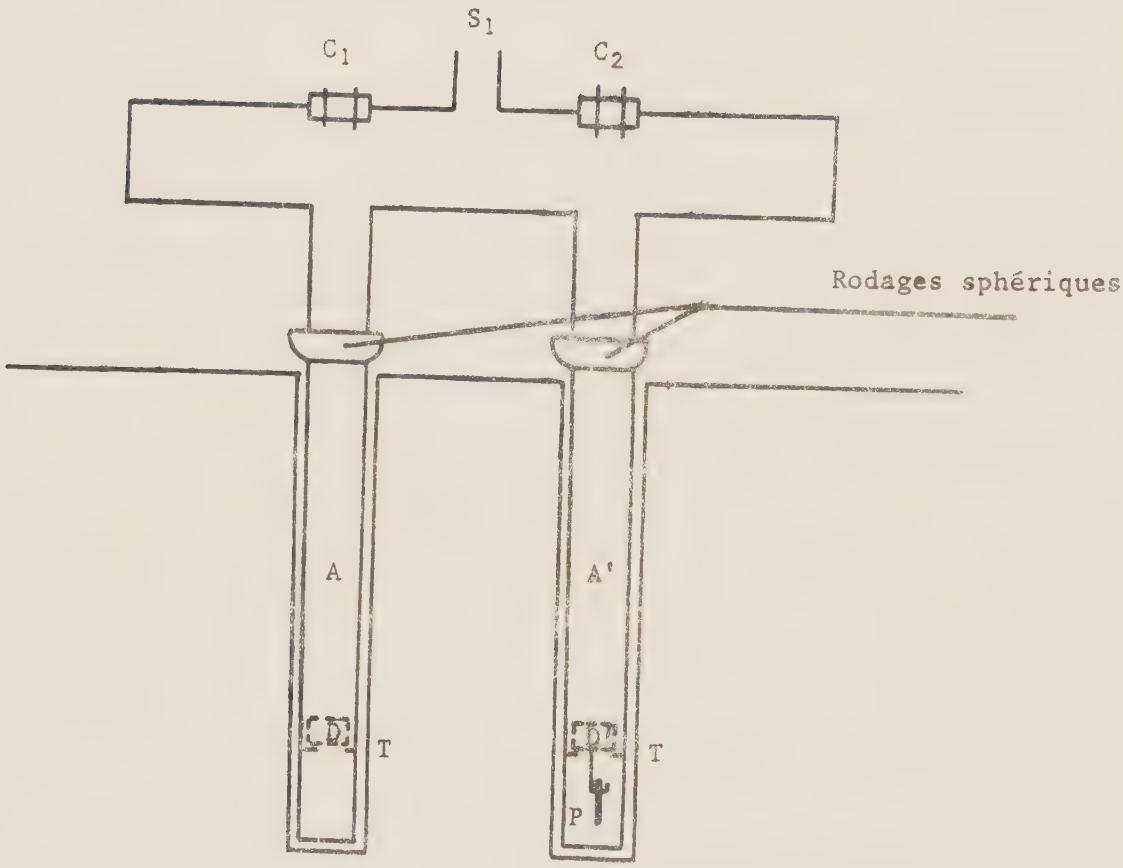


Fig. 5 : Coupe verticale des cellules
à l'intérieur du microcalorimètre

Chaque cellule comporte trois butées T disposées à 120° à 7 cm du fond, sur lesquelles repose un petit cylindre en quartz D. A la partie inférieure de celui-ci un dispositif permet de suspendre la plaquette métallique à étudier.

A l'extrémité supérieure des cellules une enceinte B en verre est reliée par un raccord souple à un montage en verre "pyrex" de volume suffisant comprenant : un manomètre à mercure et deux entrées de gaz pour l'introduction d'oxygène et d'argon. Un groupe de pompage constitué d'une pompe à palettes et d'une pompe à diffusion d'huile permet d'évacuer les gaz ; la pression résiduelle est alors mesurée à l'aide d'une jauge "Pirani" (fig. 6).

E - ETALONNAGE DU MICROCALORIMETRE

a) Production d'un effet Joule

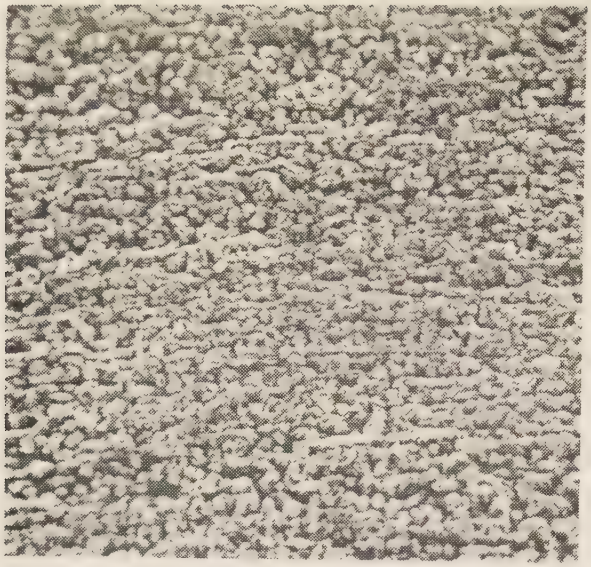
Nous déterminerons les constantes $\frac{P}{g}$ et $\frac{K}{g}$ de l'équation de [illegible] en produisant dans une des cellules un effet Joule par [illegible] (fig. 7). La tension appliquée aux bornes de la résistance est établie par une alimentation stabilisée. Elle est mesurée par une méthode d'opposition. L'intensité qui traverse la résistance est déterminée par la mesure de la chute de tension U' qu'elle produit à travers une résistance étalon. Les fils d'amenée du courant à la cellule sont en Chromel, isolés par une baguette en alumine. La résistance d'étalonnage a des dimensions voisines de celle d'un échantillon.

Pour une puissance dissipée par effet Joule (3,99 ± 0,01 mW) la température n'a pas d'influence entre 200°C et 600°C sur l'amplitude du signal. La pression d'argon peut cependant modifier légèrement la ligne de base (cf. chapitre II, 2ème partie).

Par rapport aux conditions expérimentales, il y a de légères pertes de chaleur par conduction le long des fils de Chromel ; nous allons essayer de les évaluer grossièrement.

D'après la loi de Fourier : la quantité de chaleur qui passe par unité de temps de l'extrémité la plus chaude à l'extrémité la plus froide d'un conducteur peut s'écrire :

$$\frac{dQ}{dt} = K \frac{S}{e} (\theta_2 - \theta_1)$$



x 1 300

x 6 400

x 13 000

Fig. 34

$\theta_2 - \theta_1$ = différence de température entre les deux extrêmités

K = conductivité thermique

S = section du fil

e = longueur du fil

Dans le cas présent :

$\theta_2 - \theta_1$ varie de 300° à 700°

S = 2 x 0,25 = 0,5 mm^2

e = 60 cm

K = 10^{-1} W/cm °C

Soit $\frac{dQ}{dt} \simeq 4.10^{-5}$ Watt pour $\theta_2 - \theta_1 = 500°$

Cette quantité est négligeable devant la puissance fournie par la résistance, d'autant plus que $\frac{dQ}{dt}$ calculé représente en fait la somme de toutes les pertes de chaleur de l'appareillage ; or le montage différentiel permet d'en négliger une grande partie.

b) Evaluation des constantes de l'appareil

A l'aide de l'étalonnage précédent, nous pouvons calculer les constantes $\frac{p}{g}$ et $\frac{\mu}{g}$.

Lorsque le régime permanent créé par effet Joule est établi (asymptote horizontale sur la courbe de la figure 3), on peut écrire :

$$\frac{d\Delta}{dt} = 0$$

Soit $W_{lim} = \frac{p}{g} \Delta_{lim}$

ou encore $\frac{p}{g} = \frac{W_{lim}}{\Delta_{lim}}$

C'est ainsi que, pour le signal non corrigé, pour une sensibilité de l'enregistreur S = 25 mV, on observe une déviation Δ_{lim} = 9,3 cm.

Soit $\frac{p}{g} = 0,43 \pm 0,01$ mW/cm

La forte impédance créée par le circuit correcteur est telle que pour différentes sensibilités de l'enregistreur, on note des rapports $\frac{p}{g}$ ne correspondant pas aux rapports des sensibilités de l'appareillage. C'est pourquoi, nous avons dû effectuer une étude du rapport $\frac{p}{g} = \frac{W_{lim}}{\Delta_{lim}}$ pour chaque sensibilité de l'enregistreur.

Ces résultats sont consignés dans le tableau I.

Tableau I

Sensibilité	Elongation Δ_{lim}	$\frac{p}{g} = \frac{W_{lim}}{\Delta_{lim}}$
0,25 mV	125 mm	0,31 mW/cm
0,5 mV	92 mm	0,43 mW/cm
1 mV	61 mm	0,65 mW/cm
2,5 mV	31 mm	1,25 mW/cm
5 mV	16,5 mm	2,42 mW/cm
10 mV	8,5 mm	4,69 mW/cm

Cherchons à évaluer les constantes de temps du microcalorimètre; pour ce faire, on peut utiliser la méthode de CAMIA (4). On détermine les "τ_i" à partir de la courbe de refroidissement de la cellule et de son contenu après un effet Joule. Cette courbe est en fait une somme d'exponentielles de la forme :

$$s(t) = \alpha_1 e^{-t/\tau_1} + \alpha_2 e^{-t/\tau_2} + \ldots + \alpha_n e^{-t/\tau_n}$$

Soit $s(t) = s_1(t) + s_2(t) + \ldots + s_n(t)$

Pour t suffisamment grand, $s(t)$ se confond avec $s_1(t)$, ce qui permet, à partir de deux points suffisamment loin sur la courbe, de calculer α_1 et τ_1. Pour obtenir τ_2, on trace la courbe $\Delta s_1(t) = s(t) - s_1(t)$ qui se confond avec $s_2(t)$ pour t grand. On en déduit α_2 et τ_2 ; de même pour τ_3 et ainsi de suite.

Les valeurs de τ_i étant rapidement décroissantes, on arrête ce calcul lorsque le rapport τ_n/τ_1 est inférieur ou égal à $\frac{2}{100}$ par exemple.

Ainsi, pour τ_1 très supérieur à τ_2, on a alors :

$$e^{-t/\tau_1} \gg e^{-t/\tau_2}$$

Soit $$s(t) = \alpha_1 e^{-t/\tau_1}$$

On peut obtenir très aisément la première constante de temps par l'étude de la courbe CD (fig. 3).

Si on appelle Δ l'élongation à l'instant t et Δ_o l'élongation maximale :

$$\Delta = \Delta_o e^{-t/\tau_1}$$

ou $$\text{Log}_e \frac{\Delta}{\Delta_o} = \frac{-t}{\tau_1}$$

Le temps $t_{1/2}$ mis par le spot pour atteindre la demi-déviation $\Delta = \Delta_o/2$ est donné par :

$$\frac{t_{1/2}}{\tau} = \text{Log}_e 2$$

Soit $$\tau = \frac{t_{1/2}}{0,69}$$

On trouve ainsi pour le signal corrigé :

$$\tau_c = 36 \text{ secondes}$$

et pour le signal primaire :

τ_p = 108 secondes

Notons que cette dernière valeur de τ diffère de celle que nous donnait le produit RC du circuit analogique ; ceci est dû au fait que le montage analogique ne reflète qu'approximativement l'équation de Tian.

En fait τ_p représente la première constante de temps de l'appareil

τ_c représente la deuxième constante de temps

On peut remarquer que $\tau = \frac{\mu/g}{p/g}$, connaissant $\frac{p}{g}$ on peut donc déduire $\frac{\mu}{g}$ On obtient ainsi :

$$\frac{\mu}{g} = \tau \frac{p}{g} = 108 \times 0{,}43.10^{-3} \quad \text{(pour S = 25 mV)}$$

Soit $\frac{\mu}{g} = 11{,}1.10^{-3}$ cal cm^{-1}

Remarque : La constante de temps varie suivant l'épaisseur et la nature de la cellule et suivant la position de l'échantillon dans cette cellule ; on devra donc veiller à retrouver toujours les mêmes conditions expérimentales.

F - SIGNIFICATION CINETIQUE DU SIGNAL

a) Base théorique

Si on considère la réaction de la forme :

$aM + bG \rightarrow cM'$

M et M' sont solides ; G est gazeux

Elle est accompagnée d'un effet thermique de ΔH Kcal $mole^{-1}$ de M.

Pour $t = 0$ on a N_o moles de M et pas de M'

Pour t on a $N_o (1 - \lambda)$ moles de M et il s'est formé $\frac{c}{a} N_o \lambda$ moles de M'.

Soient M_M et $M_{M'}$ les masses molaires de M et de M' respectivement. Désignons par m_o la masse de M à l'instant initial et par m la masse totale de solide à l'instant t ; on a :

$$m_o = N_o M_M$$

$$m = N_o (1 - \lambda) M_M + \frac{c}{a} N_o \lambda M_M$$

d'où $$\lambda = \frac{m - m_o}{m_o \left(\frac{c}{a} \frac{M_{M'}}{M_M} - 1 \right)}$$

Le degré d'avancement est proportionnel à la variation de masse Δm mesurée.

La quantité de chaleur q mise en jeu entre les instants 0 et t est :

$$q = N_o \lambda \Delta H$$

Soit $$q = \frac{N_o \Delta H (m - m_o)}{m_o \left(\frac{c}{a} \frac{M_{M'}}{M_M} - 1 \right)}$$

Donc q est proportionnel à $m - m_o$, c'est-à-dire à l'augmentation (ou à la diminution) de masse.

Pour une température donnée (ou dans un domaine restreint qui permette de considérer ΔH constant) et une masse initiale donnée : le degré d'avancement λ est proportionnel à la quantité de chaleur dégagée q.

La vitesse est :

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{M_M}{m_o \Delta H} \frac{dq}{dt}$$

où $\frac{dq}{dt}$ est le flux thermique = W

Le microcalorimètre permettant de déterminer ce flux fournit ainsi la courbe donnant la vitesse de réaction en fonction du temps.

On pourra obtenir la loi cinétique par l'intégration :

$$\lambda = k \int_o^t W \, dt$$

b) Comparaison avec la thermogravimétrie

Il nous a paru intéressant de comparer la courbe correspondant à l'intégration de W et celle correspondant à l'augmentation de masse de l'échantillon (lors de l'oxydation d'un métal par exemple).

Nous examinerons plus loin les différences fondamentales qui peuvent exister entre ces courbes.

Les comparaisons expérimentales seront effectuées à l'aide d'une thermobalance "SETARAM MTB 10-8" du type classique à un fléau et deux plateaux ; sa portée maximale est de 10 grammes et sa sensibilité de 10^{-7} gramme.

Un four thermorégulé permet de travailler à la température désirée (entre 20°C et 1 000°C) et un système pompe à palettes-pompe à diffusion donne la possibilité de faire varier la pression d'oxygène dans le réacteur de 10^{-6} à 760 torrs.

Il est ainsi possible d'enregistrer en continu la variation de masse en fonction du temps à la température et la pression d'oxygène désirée.

ETUDE THEORIQUE

A - PRESENTATION DE L'ETUDE

Depuis quelques années, on admet l'existence d'au moins quatre processus élémentaires (5) régissant les réactions du type : métal + oxygène → oxyde.

1) Adsorption du gaz sur le métal.

2) Diffusion de particules qui sont des défauts ponctuels se déplaçant soit dans le sens gaz-métal, soit en sens inverse.

3) Réactions d'interface localisées aux interfaces gaz-oxyde et oxyde-métal. Ces réactions ont comme fonction de créer ou de consommer les particules diffusantes.

De plus, suivant la nature du gaz et du métal, d'autres phénomènes peuvent se superposer à la réaction. Par exemple :

1) Dissociation du gaz si celui-ci réagit sous forme atomique ; c'est le cas de l'oxygène.

2) Dissolution du gaz dans le métal donnant une solution solide d'insertion.

3) Formation successive ou simultanée de plusieurs oxydes.

Nous nous proposons dans ce qui suit d'analyser l'effet thermique de chacune des étapes afin de formuler le mécanisme d'un point de vue thermocinétique. Nous en déduirons les résultats concernant les cinétiques pures et quelques cinétiques mixtes intéressantes.

B - EFFETS THERMIQUES DES ETAPES ELEMENTAIRES

a) Dissociation

Il est admis que dans la quasi totalité des cas, l'adsorption d'un gaz sur un solide (en particulier un métal) s'opère sous forme d'atomes se fixant en certains points de la surface.

On peut donc supposer que la première réaction se produisant lors d'une oxydation est la dissociation du gaz si celui-ci est sous forme polyatomique ; soit pour l'oxygène :

$$O_2 \rightleftarrows 2\,O$$

La vitesse de dissociation étant toujours très supérieure à la vitesse des réactions qui suivent, on pourra dire que la dissociation est constamment à l'équilibre.

Examinons la thermodynamique de cette réaction ; les Tables (6) nous donnent pour la réaction :

$$1/2\,O_2 \rightleftarrows O \qquad \Delta H_d^\circ = + 58{,}58 \text{ Kcal}$$

La variation de ΔH_d en fonction de la température suit la loi de Kirchhoff.

Soit $$\Delta H_d = \Delta H_d^\circ + \int_{T_o}^{T} \Delta C_p \, dT$$

On obtient ainsi à différentes températures :

59,16 Kcal/At gramme à 300 K
59,59 Kcal/At gramme à 600 K
59,91 Kcal/At gramme à 900 K

b) Adsorption physique

A de très basses températures et en présence d'oxygène, il se forme à la surface du métal une couche constituée de molécules d'oxygène ; cette formation est réversible et s'appelle : adsorption physique.

En fait l'étude des réactions d'oxydation des métaux se faisant à des températures de l'ordre de plusieurs centaines de degrés Celsius, nous n'insisteront pas sur ce phénomène qui est exothermique. D'ailleurs, la valeur moyenne des enthalpies d'adsorption physique est de quelques Kcal/mole et nous verrons dans les paragraphes suivants que cet effet thermique est négligeable devant les chaleurs d'adsorption chimique et de formation d'oxyde.

c) Adsorption chimique

A des températures de quelques centaines de degrés Celsius, lorsqu'un métal est exposé dans une atmosphère d'oxygène, une certaine quantité de ce gaz se fixe à sa surface. Il s'agit d'un phénomène superficiel lié au caractère non saturé des atomes de la surface.

L'oxygène est aussi fixé sous forme atomique.

De nombreux types d'équations ont été proposés pour rendre compte de la forme des isothermes d'adsorption. Pour un gaz diatomique tel que l'oxygène, on peut signaler :

$$\theta = \frac{a\sqrt{P}}{1 + a\sqrt{P}} \qquad \textit{(Langmuir)}$$

$$\theta = CP^{1/n} \qquad \textit{(Freundlich)}$$

$$\theta = \frac{RT}{2 q_o \alpha} L_n AP \qquad \textit{(Temkin)}$$

où θ représente le degré de recouvrement de la surface , P la pression du gaz, a, A, α, C des constantes et q_o la chaleur initiale d'adsorption.

Les enthalpies d'adsorption chimique qui sont beaucoup plus élevées en valeur absolue que celles d'adsorption physique, ont pour ordre de grandeur plusieurs dizaines de Kcal/mole.

Soit par exemple à 300°C :

- 54 Kcal/mole pour l'oxygène sur l'argent (7)
-150 Kcal/mole pour l'oxygène sur le nickel (8)

Ces enthalpies sont négatives, le phénomène est exothermique.

En fait, selon l'isotherme choisi, la chaleur différentielle d'adsorption sera indépendante du degré de recouvrement (Langmuir) , variera linéairement avec celui-ci (Temkin) ou exponentiellement (Freundlich).

Notons que les valeurs données dans les tables sont en général celles qui correspondent à un degré de recouvrement nul (9).

d) Diffusion

La diffusion des espèces chimiques est due à l'existence d'un gradient de concentration.

Les lois régissant ce phénomène sont bien connues et correspondent aux équations de Fick :

Pour $x = x_o$ = constante

et pour $t = t_o$ = constante

$$J = - D \frac{\partial C}{\partial x}$$ première loi

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{x_o} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right)_{t_o}$$ deuxième loi

Dans l'oxydation des métaux, suivant le type de l'oxyde formé (n ou p) la diffusion fait migrer des défauts ponctuels de l'interface interne vers l'interface externe ou inversement.

Au point de vue thermodynamique, la diffusion est un phénomène athermique dans l'hypothèse d'une solution idéale et loin des interfaces. En effet, l'énergie demandée pour le franchissement des barrières de potentiel que sont les atomes, est restituée intégralement après cette barrière.

e) Réactions d'interfaces

Les interfaces externe et interne sont le siège de deux demi-réactions, chacune d'elles étant considérée comme formée de deux réactions simples opposées.

Pour un interface donné, la nature de la demi-réaction dépend du type de l'oxyde formé (10).

Les enthalpies de chacune de ces réactions n'ont pas été calculées.

Les chaleurs de formation de l'oxyde, données par les tables, sont en fait le bilan de toutes les réactions depuis la dissociation jusqu'aux réactions d'interface. Soit par exemple un métal de valence + z formant avec l'oxygène un oxyde M_2O_z de type n.

dissociation $\quad 1/2\ O_2 \rightleftarrows O \qquad \Delta H_d$

adsorption $\quad O + s \rightleftarrows O - s \qquad \Delta H_a$

demi-réaction interne $\quad M \rightarrow \left[(M^{+z})^{+z} + z\,(e^-)^-\right] \qquad \Delta H_i$

diffusion $\quad \left[(M^{+z})^{+z} + z\,(e^-)^-\right]_i \rightarrow \left[(M^{+z})^{+z} + z\,(e^-)^-\right]_e$

demi-réaction externe $\quad z\,(O\text{-}s) + 2\left[(M^{+z})^{+z} + z\,(e^-)^-\right] \rightarrow M_2O_z + zs \qquad \Delta H_e$

(Notation de BESSON (11))

Globalement la réaction est :

$$2\ M + z/2\ O_2 \rightarrow M_2O_z$$

Les valeurs données par les Tables pour les enthalpies sont alors :

$$\Delta H = z\,(\Delta H_d - \Delta H_a) + 2\,\Delta H_i + \Delta H_e$$

En conclusion, on voit que si la séparation en mécanismes élémentaires nous apporte de précieux renseignements sur la cinétique d'oxydation, il est difficile de dissocier les étapes lors d'études microcalorimétriques. La mesure effectuée est en fait celle de la somme des quantités de chaleur fournies par chaque étape. C'est ce qui distingue cette technique de la thermogravimétrie qui mesure l'effet d'une seule étape : l'adsorption.

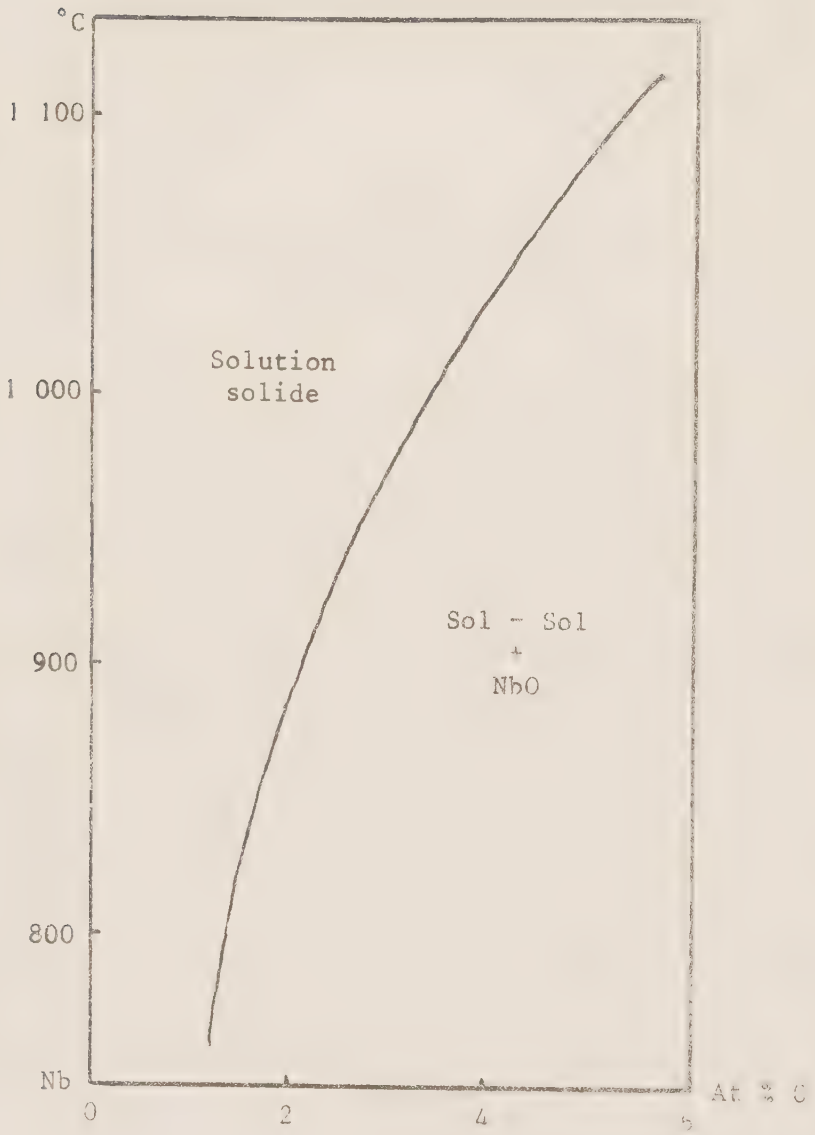


Fig. 8 : Solubilité de l'oxygène dans le niobium d'après SEYBOLT (13)

C - EFFETS THERMIQUES DUS A D'AUTRES PHENOMENES

a) Dissolution de gaz dans les métaux

Lorsque des métaux sont chauffés dans une atmosphère gazeuse : oxygène, hydrogène, azote..., ils dissolvent une certaine quantité de gaz dans leur réseau.

En général, cette solubilité est faible sauf à de très hautes températures ; cependant quelques éléments de transition : Ti, V, Zr, Nb, Ta, Hf ont la particularité de dissoudre une quantité relativement grande d'oxygène.

Par exemple pour le niobium :

1,4 % atomes d'oxygène à 500°C (12)
4,2 % atomes d'oxygène à 1 100°C (fig. 8)

Cette solubilité peut même atteindre des valeurs beaucoup plus élevées : 40 % pour le zirconium et le titane.

L'oxygène ainsi dissous se trouve en position interstitielle dans le réseau métallique ; le composé formé n'est pas un oxyde mais une solution solide métal-oxygène. Dans la plupart des métaux, la concentration en oxygène augmente lorsque la température augmente (voir fig. 8 pour le niobium).

O_2 gaz $\rightleftarrows$ 2 O dissous

Si on suppose la solution idéale, on peut écrire :

$$\text{Log}_e\ C = \text{Log}\ K - \frac{\Delta H}{RT}$$

Dans la mesure où la courbe $\text{Log}_e\ C = f\left(\frac{1}{T}\right)$ est une droite, on peut dire que ΔH est constant et que la relation précédente peut s'appliquer.

Dans le cas du niobium, E. GEBHART (16) a montré que $\text{Log}\ C = f\left(\frac{1}{T}\right)$ était une droite de pente négative ce qui permet de conclure que le signe de ΔH est positif.

Il est difficile d'évaluer quantitativement les chaleurs de dissolution des gaz dans les métaux, la littérature peu abondante fait état pour le niobium de valeurs assez variées soit :

ΔH_{298} par atome d'oxygène : + 12,5 Kcal (15)
+ 7,7 Kcal (16)
+ 14,7 Kcal (12)

Ces valeurs ont été obtenues soit par des calculs théoriques de thermodynamique des solutions, soit à partir de considérations cristallographiques.

Nous n'en retiendrons que les ordres de grandeur : ces enthalpies sont faibles et voisines de 10 Kcal/At, le signe est positif contrairement à ce qui se passe pour les autres étapes qui sont en général exothermiques. Ceci aura une importance lorsque nous examinerons la thermocinétique globale d'une réaction.

Notons que ces chaleurs de dissolution ne correspondent pas à la diffusion de l'oxygène atomique dans le réseau métallique mais au changement de phase ; l'oxygène passe de la phase gazeuse à la phase solide dans laquelle il est en insertion.

b) Transformation d'oxydes

Un certain nombre de métaux (fer, titane...) lorsqu'ils sont oxydés dans des conditions précises donnent lieu à la formation de plusieurs couches d'oxydes ; pour le fer : Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeO , il y a dans ce cas transformation de l'oxyde FeO en Fe_3O_4 et en Fe_2O_3 .

Au point de vue thermodynamique, il faudra tenir compte des enthalpies de formation de ces oxydes. Les Tables (15) donnent pour le fer :

$Fe + 1/2\ O_2 \rightarrow Fe\ O$ $\quad \Delta H_{298} = -63$ Kcal/mole

$3\ Fe + 2\ O_2 \rightarrow Fe_3O_4$ $\quad \Delta H_{298} = -267$ Kcal/mole

$2\ Fe + 3/2\ O_2 \rightarrow Fe_2O_3$ $\quad \Delta H_{298} = -196$ Kcal/mole

De même pour le niobium il peut y avoir formation de Nb O, $Nb\ O_2$ et Nb_2O_5 .

Ces oxydes peuvent se former simultanément, successivement ou par transformation d'autres oxydes ; il s'en suivra différentes cinétiques.

D - ANALYSE DE CAS PURS

On parle de cas pur d'un des processus élémentaires précédents lorsque les constantes cinétiques des autres processus sont infinies, ou plus exactement lorsque toutes les autres réactions sont à l'équilibre (18).

Nous allons revoir rapidement dans ce qui suit l'aspect thermocinétique des cas purs.

a) Dissociation

$$O_2 \rightleftarrows 2\,O \qquad \Delta H_d > 0$$

Cette réaction est toujours à l'équilibre. La vitesse de dissociation étant très élevée par rapport aux autres vitesses, elle ne peut être le phénomène limitant.

Notons que cette réaction est endothermique et qu'il faudra en tenir compte lors de l'établissement du bilan thermique.

b) Cinétique pure d'adsorption

$$O + s \rightarrow O - s \qquad \Delta H_a < 0$$

Toutes les autres réactions sont supposées à l'équilibre ; si on mesure par thermogravimétrie l'accroissement de masse du métal en fonction du temps, la vitesse de réaction (dans l'hypothèse de Langmuir) sera :

$$\frac{1}{M_G}\,\frac{d\,\Delta m}{dt} = \frac{k_a}{1 + K\,P_o}\,(P - P_o)$$

M_G = masse atomique du gaz

P_o = pression d'équilibre

k_a = constante cinétique d'adsorption

La vitesse est proportionnelle à la pression car $P >> P_o$; le régime cinétique est linéaire en fonction du temps.

Si on étudie l'énergie mise en jeu dans la réaction globale, la vitesse sera $\frac{dQ}{dt}$.

Lorsque le régime permanent est atteint : Q est proportionnel au nombre de molécules adsorbées soit $Q_a = \Delta H_a \, n_a$; toutes ces molécules passent par les différentes étapes depuis la dissociation jusqu'à la formation de l'oxyde. Ces étapes sont caractérisées par leur enthalpie ΔH_i .

Soit $$Q = \sum_i \Delta H_i \, n_a$$

ou $$\frac{dQ}{dt} = \sum_i \Delta H_i \frac{d\, n_a}{dt}$$

La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la vitesse de dégagement de chaleur. En effet :

$$\frac{d\, n_a}{dt} = \frac{1}{M_G} \frac{d\, \Delta m}{dt} = \frac{1}{\sum_i \Delta H_i} \frac{dQ}{dt}$$

Ainsi, pour un cas pur d'adsorption, les courbes cinétiques $\Delta m = f(t)$ et $Q = g(t)$ auront la même allure tandis que l'influence de la pression sur celles-ci sera identique.

Cependant, le microcalorimètre permettant d'enregistrer la variation globale des enthalpies, suivant les signes des "ΔH" respectifs, on observera des phénomènes thermiques plus ou moins intenses.

1) Si tous les ΔH_i sont de même signe : il apparaîtra un signal important dirigé selon l'axe négatif si $\sum_i \Delta H_i < 0$; en fait, tous les ΔH_i ne peuvent être négatifs car il y a la dissociation qui est endothermique, ni tous positifs car l'adsorption est exothermique.

2) Si tous les ΔH_i ne sont pas du même signe, on aura suivant le cas un signal positif ou négatif de plus faible amplitude.

La figure 9 résume les différentes possibilités.

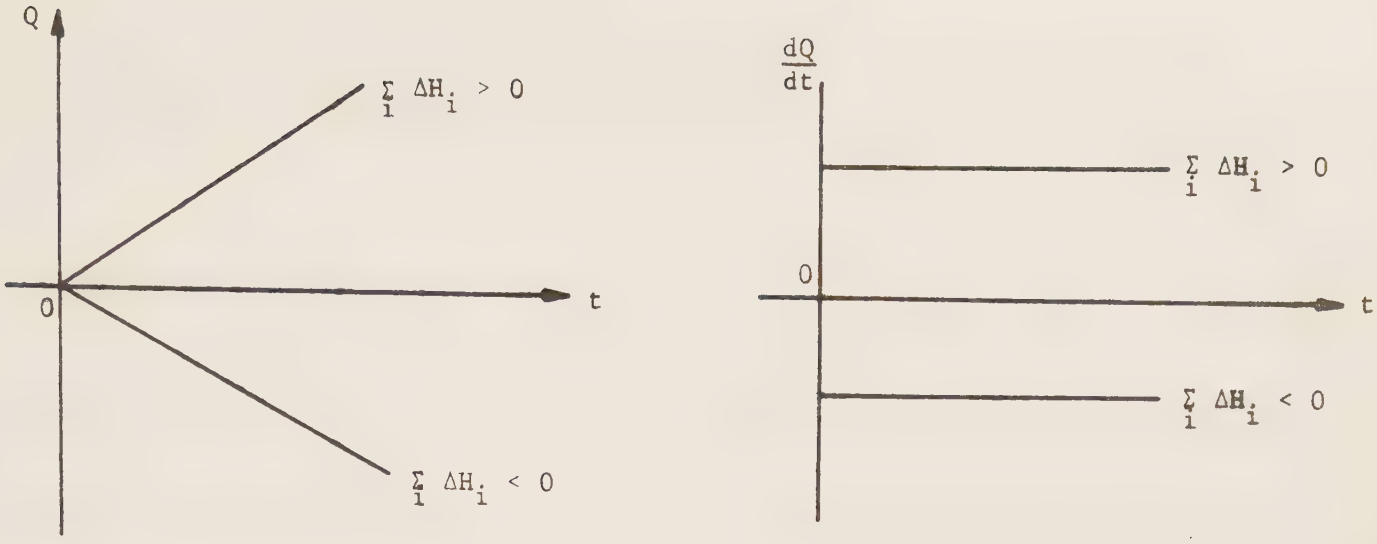


Fig. 9 : Cas pur d'adsorption

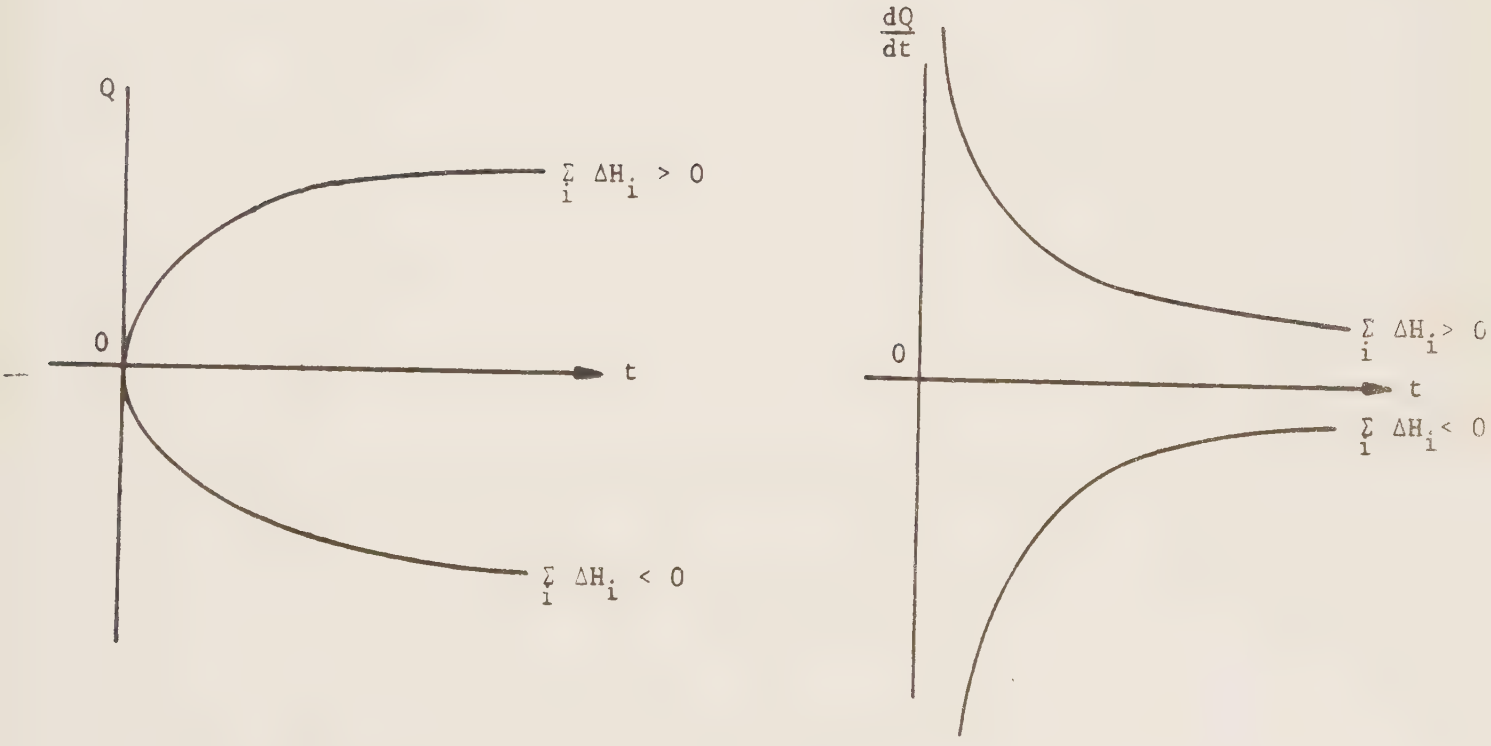


Fig. 10 : Cas pur de diffusion

c) Autres cas purs

Pour les cas purs reliés aux trois processus élémentaires : diffusion, demi-réaction d'interface interne et externe, les mêmes lois sont obtenues en mesurant soit l'accroissement de masse, soit la variation d'enthalpie globale. On peut toujours écrire :

$$\frac{dQ}{dt} = \alpha \sum_i \Delta H_i \frac{d\,\Delta m}{dt}$$

α = coefficient constant positif

La discussion sur le signe de $\sum_i \Delta H_i$ entraînant les mêmes conclusions que dans le cas de l'adsorption.

Sur la figure 10, on peut voir la représentation d'un cas pur de diffusion.

En pratique, seule la dissociation de l'oxygène est largement endothermique et le bilan est généralement négatif. Ainsi pour le niobium :

$1/2\ O_2 \rightleftarrows O$	ΔH = 58 Kcal/At.O
$O + s \rightleftarrows O - s$	ΔH = - 153 Kcal/At.O (19)
$Nb + O - s \rightleftarrows Nb\ O + s$	ΔH = + 8 Kcal/At.O

Globalement $\Sigma \Delta H$ = - 87 Kcal/At.O

Dissolution

La dissolution de l'oxygène dans le métal étant un phénomène se superposant à la réaction d'oxydation, nous ne parlerons pas du cas pur de dissolution. En général, les effets thermiques dus à la formation d'une solution solide métal-oxygène sont faibles et négligeables devant les enthalpies de formation de l'oxyde.

Cependant la croissance de l'oxyde peut être suffisamment ralentie, auquel cas nous ne négligerons plus les enthalpies de dissolution. Notons que la vitesse de dissolution d'un gaz dans un métal est régie par la diffusion.

E - CAS MIXTES

Nous sommes en présence d'un cas mixte de deux processus élémentaires lorsque deux d'entre eux ne sont pas à l'équilibre, les autres réactions étant équilibrées (18).

Il est ainsi possible d'obtenir des cas mixtes : adsorption - diffusion, adsorption - demi-réaction interne, etc...

Etudions par exemple le cas mixte adsorption - demi-réaction externe dans le cas de formation d'un oxyde de type p.

Si la diffusion est celle de lacunes cationiques, nous aurons les réactions:

adsorption $\quad G + s \rightleftarrows G - s$

interface externe $\quad G - s \rightleftarrows \delta + s + < G^- >^o_-$

interface interne $\quad M + \delta \rightleftarrows < M^+ >^o_+$

Ainsi pour l'adsorption :

$$\frac{d n_a}{dt} = k P s_o (1 - \theta) - k' \theta s_o$$

et pour la demi-réaction externe :

$$\frac{d n_e}{dt} = k'_e \theta s_o - k''_e (1 - \theta) s_o C_e$$

La réaction interne étant à l'équilibre :

$$V_i = k'_i C_i - k''_i \Longrightarrow C_i^o = \frac{1}{K_i}$$

De même pour la diffusion :

$$C_i^o = C_e$$

Par contre $C_e \neq C_e^\circ$ C_e est une fonction de θ

La vitesse d'arrivée des particules est instantanée mais leur réaction ne l'est pas sur la surface externe. Il vient donc :

$$s_o \frac{d\theta}{dt} = \frac{d n_a}{dt} - \frac{d n_e}{dt} \qquad (1)$$

Par contre, si on mesure le flux thermique en fonction du temps, on aura :

$$\frac{dQ}{dt} = \Delta H'_a \frac{d n_a}{dt} + (\sum_i \Delta H_i - \Delta H'_a) \frac{d n_e}{dt} \qquad (2)$$

La relation (1) peut s'écrire :

$$s_o \frac{d\theta}{dt} = k P s_o - k''_e C_e s_o - \theta s_o (k P + k' - k'_e - k''_e C_e)$$

Soit $s_o \frac{d\theta}{dt} = A - B\theta$

Il vient $\frac{d\theta}{A - B\theta} = dt$

Posons $A - B\theta = u$

$du = - B\, d\theta$

$\frac{du}{u} = - B\, dt$ $\qquad A - B\theta = Ce^{-Bt}$

$\theta = \frac{A}{B} (1 - \frac{C}{A} e^{-Bt})$

En reportant dans les équations de vitesse, il vient :

$$\frac{d r_a}{dt} = k P s_o - (k P s_o + k' s_o) \frac{A}{B} (1 - \frac{C}{A} e^{-Bt})$$

$$\frac{d\,n_e}{dt} = \frac{A}{B}\left(1 - \frac{C}{A}\,e^{-Bt}\right)\left(k'_e\,s_o + k''_e\,C_e\,s_o\right) - k''_e\,s_o\,C_e$$

A pression constante, on peut écrire :

$$\frac{d\,n_a}{dt} = \alpha - \beta\,e^{-Bt}$$

$$\frac{d\,n_e}{dt} = \mu - \lambda\,e^{-Bt}$$

La loi cinétique $\frac{d\,n_a}{dt} - \frac{d\,n_e}{dt}$ est donc de la forme $a + b\,e^{-Bt}$.

Si nous comparons la forme thermogravimétrique et la forme thermocinétique, nous obtenons :

- pour la première

$$\frac{d\,\Delta m}{dt} = \frac{d\,n_a}{dt}\,M_G = \left(\alpha - \beta\,e^{-Bt}\right)M_G$$

- pour la seconde

$$\frac{dQ}{dt} = \Delta H_a\,\frac{d\,n_a}{dt} + \left(\sum_i \Delta H_i - \Delta H_a\right)\frac{d\,n_e}{dt}$$

Soit $\frac{dQ}{dt} = c' + d'\,e^{-Bt}$

Nous voyons que suivant les valeurs de ΔH_a, ΔH_i ... les constantes c', d' et $\alpha\,M_G$, $\beta\,M_G$ seront différentes.

Les courbes cinétiques correspondantes seront donc très différentes selon le mode d'étude.

Il en serait de même pour les autres cas mixtes où nous pourrions noter des variations analogues.

F - CAS DISSOLUTION + REACTION

Un cas intéressant est celui où, à l'oxydation du métal, se superpose la dissolution de l'oxygène dans le réseau métallique. Ces deux phénomènes se présentent en général de manière compétitive.

Schématiquement, nous avons le système :

$1/2\ O_2 \rightleftarrows O$

$O + M \xrightarrow{\Delta H_r}$ M - O oxyde

$O + M \xrightarrow{\Delta H_d}$ << M >> + << O >> solution solide

Dans ce cas, la vitesse de consommation de l'oxygène est :

$$V = V_r + V_d$$

V_r = vitesse de réaction

V_d = vitesse de dissolution

$$\frac{dn}{dt} = \frac{d\,n_r}{dt} + \frac{d\,n_d}{dt}$$

Ce cas va se présenter en particulier si l'oxyde formé est poreux, alors le régime ne sera pas limité par la diffusion et la croissance de l'oxyde s'effectuera de façon linéaire.

On aura ainsi :

$$n_r = \alpha t$$

Par contre, la dissolution de l'oxygène dans le métal est caractérisée par un coefficient de diffusion et son régime cinétique est parabolique.

$$n_d^2 = \beta t$$

Si on effectue la mesure par thermogravimétrie, l'augmentation de masse sera :

$$M_G \frac{dn}{dt} = \frac{d\,\Delta m}{dt} = M_G \left(\frac{d\,n_r}{dt} + \frac{d\,n_d}{dt} \right)$$

M_G = masse molaire du gaz

Soit $$\Delta m = M_G \left(\alpha t + \sqrt{\beta t} \right)$$

La vitesse sera donnée par l'équation :

$$\frac{d\,\Delta m}{dt} = M_G \left(\alpha + \frac{\beta}{2\sqrt{\beta t}} \right)$$

Les figures 11, 12 et 13 montrent l'allure que peuvent avoir les courbes $\Delta m = f(t)$ et $\frac{d\,\Delta m}{dt} = f'(t)$ dans les trois cas suivants :

- Si la dissolution de l'oxygène dans le métal n'intervient que pour une faible mesure dans l'augmentation de masse totale, le régime cinétique est pratiquement linéaire et très voisin de celui de la réaction d'oxydation (fig. 11).

- Si les deux régimes ont des effets du même ordre de grandeur, nous avons une importante déformation des courbes (fig. 12).

- Si la dissolution est prépondérante, le régime cinétique est voisin de celui d'une dissolution pure ; il est parabolique (fig. 13).

Il est à remarquer que le cas le plus général en pratique est le premier.

Si on utilise pour mesurer la vitesse de réaction une méthode microcalorimétrique, cette vitesse sera en fait le flux de chaleur transmis par l'échantillon. On aura :

$$\frac{dQ}{dt} = \Delta H_r \frac{d\,n_r}{dt} + \Delta H_d \frac{d\,n_d}{dt}$$

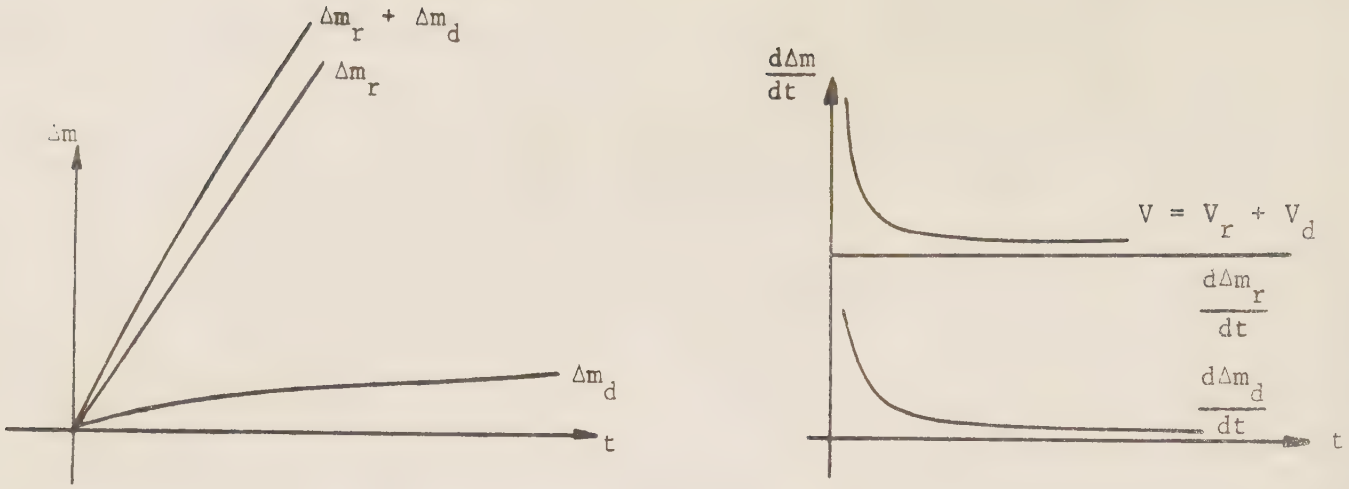


Fig. 11

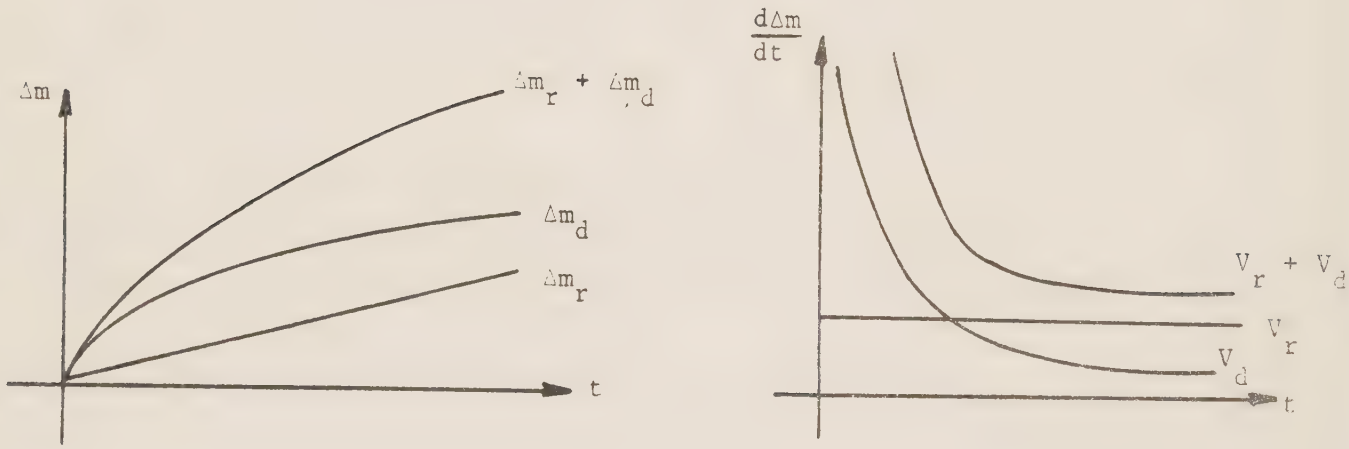


Fig. 12

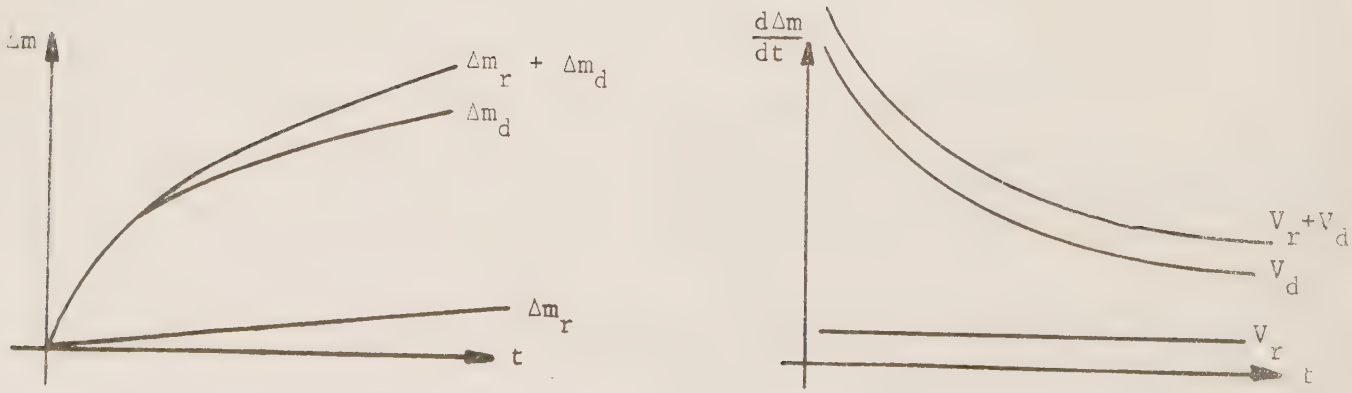


Fig. 13

Suivant les signes respectifs de ΔH_r et de ΔH_d , nous devons nous attendre à de profondes modifications des courbes $Q = f(t)$ et $\frac{dQ}{dt} = f'(t)$ par rapport aux courbes $\Delta m = g(t)$ et $\frac{d\,\Delta m}{dt} = g'(t)$.

En fait, l'enthalpie de dissolution est positive tandis que l'enthalpie d'oxydation est négative ; le bilan sera donc de la forme :

$$Q = A\, n_d - B\, n_r$$

A et B étant des constantes positives

Tandis que la vitesse sera :

$$\frac{dQ}{dt} = A \frac{d\, n_d}{dt} - B \frac{d\, n_r}{dt}$$

Soit encore :

$$Q = A \sqrt{\beta t} - \alpha t$$

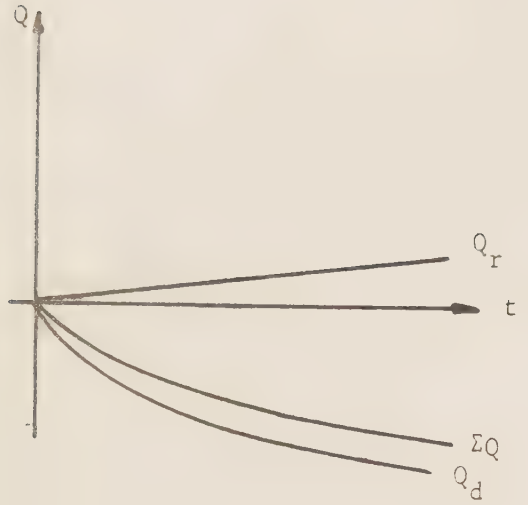
$$\frac{dQ}{dt} = \frac{A\beta}{2\sqrt{\beta t}} - \alpha$$

Les figures 14, 15 et 16 montrent les courbes correspondant aux différents cas :

- Si les effets thermiques dus à la dissolution sont prépondérants, le régime sera parabolique et le bilan thermique positif (fig. 14). En fait, pour que ce type de réaction existe, il faut que le rapport d'atomes n_r/n_d soit très faible. L'enthalpie de dissolution étant de l'ordre de 10 Kcal/Atg alors que l'enthalpie d'oxydation est voisine de plusieurs centaine de Kcal/mole. En pratique, n_r/n_d ne devra pas être supérieur à $\frac{1}{40}$.

Remarquons que cette hypothèse est peu probable.

- Si les effets thermiques dus aux deux phénomènes sont voisins (fig. 15), la vitesse globale pourra changer de signe au cours de la réaction suivant les grandeurs des chaleurs de dissolution et d'oxydation.



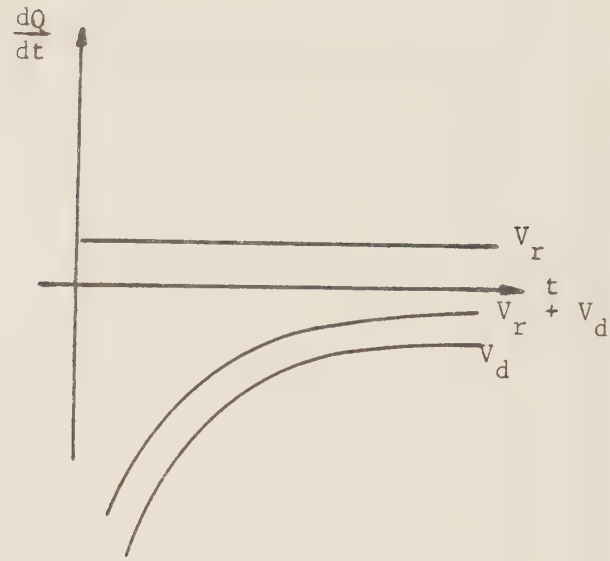
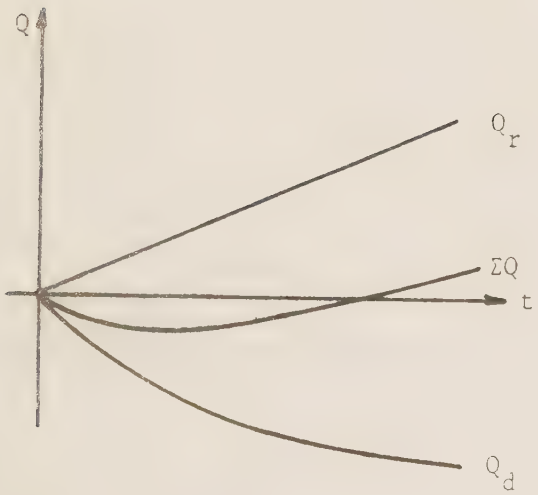


Fig. 14



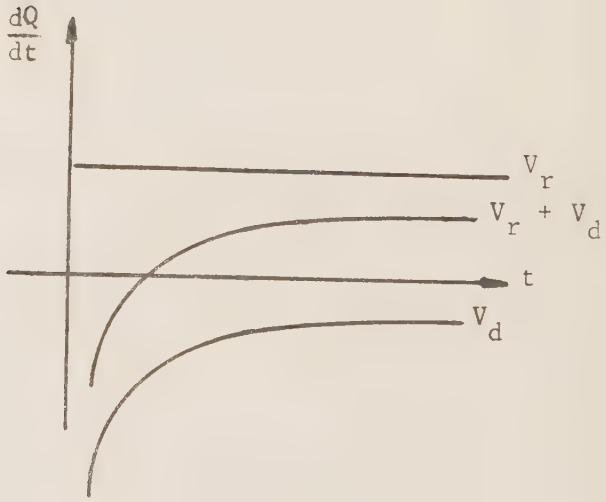
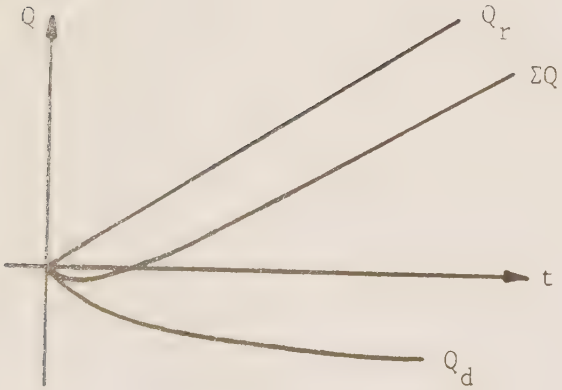


Fig. 15



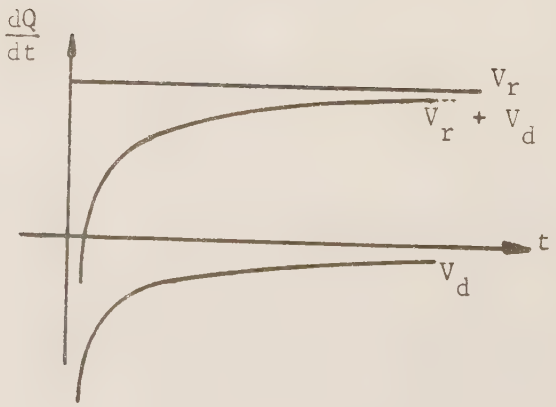


Fig. 16

- Si la réaction d'oxydation est largement prépondérante, la figure 16 nous montre l'allure que peuvent avoir les courbes cinétiques.

Remarques

Les phénomènes que nous venons de décrire sont théoriques, en réalité, le problème est plus complexe et nous devons tenir compte des remarques suivantes :

1) Le début de la réaction est souvent très mal défini, il semble que l'on observe la dissolution seulement après la formation d'une mince couche d'oxyde.

2) La vitesse de dissolution n'est pas infinie (au départ) comme le laissent supposer les courbes précédentes.

3) L'oxyde peut n'être pas poreux et la dissolution d'oxygène dans le métal se fait alors à partir de cet oxyde, ce qui entraîne également une diffusion d'oxygène dans l'oxyde.

- Conclusion

Cette analyse de la thermocinétique des réactions d'oxydation des métaux dans quelques cas purs ou mixtes nous a permis de tirer quelques conclusions quant aux différences qui peuvent être prévues entre les cinétiques mesurées par thermogravimétrie et celles mesurées par microcalorimétrie.

1) Lorsque la cinétique est un cas pur, quelle que soit la technique de mesure, les courbes ont la même allure et sont affines.

2) Lorsque nous sommes en présence d'un cas mixte, le problème est plus complexe et devra être étudié pour chaque cas particulier.

3) Lorsque en plus de l'oxydation intervient une réaction de dissolution de l'oxygène dans le métal, si les réactions sont parallèles, la courbe cinétique est la somme de chacune des courbes cinétiques supposées à l'état pur.

2ème partie

APPLICATION A L'ETUDE DE L'OXYDATION DU NIOBIUM PUR PAR L'OXYGENE

Afin de montrer l'intérêt de l'étude théorique précédente, un examen expérimental de l'oxydation par l'oxygène d'un métal pur a été envisagé.

Le choix du niobium est intéressant, d'une part parce que la cinétique d'oxydation de ce métal est assez bien définie, d'autre part parce que cette oxydation est rendue plus complexe par la quantité relativement grande d'oxygène que ce métal dissout dans son réseau. De plus, tous ces phénomènes (dissolution et oxydation) se produisent à des températures assez basses compatibles avec le domaine d'utilisation du microcalorimètre CALVET (température inférieure à 800°C).

Le niobium présente également un certain intérêt industriel puisqu'il est utilisé dans la fabrication d'aciers spéciaux. Son usage est aussi répandu dans la construction de réacteurs nucléaires.

En effet, ce métal a un point de fusion élevé : 2 415°C, il conserve de bonnes propriétés mécaniques à haute température et les composés qu'il forme avec l'oxygène (en particulier $Nb_2 O_5$) sont peu volatils.

Cette deuxième partie a été divisée en trois chapitres :

- un rappel bibliographique sur l'oxydation du niobium dans le domaine de température 300°C - 800°C.

- la technique opératoire utilisée pour l'étude expérimentale.

- nos résultats expérimentaux et leur interprétation.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Les premières études sur l'oxydation du niobium par l'oxygène ont commencé il y a plus de vingt ans (20). Depuis, de nombreux chercheurs se sont intéressés à cet élément de telle sorte que la cinétique de son oxydation est assez bien connue. Nous citerons en particulier : GULBRANSEN (20, 21), KOFSTAD (22, 23), HURLEN (24) et plus récemment SHEASBY (25,26 et 27) et STRINGER (28, 29). Toutes ces recherches peuvent se résumer ainsi :

1) Au-dessous de 200°C, aucune oxydation du métal pur n'a été décelée.

2) Entre 200°C et 400°C, l'oxydation du niobium suit un régime parabolique (21) que des études plus précises (24) ont permis de décomposer en une loi linéaire pendant les premières minutes suivie d'un régime parabolique ; la durée de cette étape linéaire diminue lorsque la température croît.

Pendant cette même étape, il se forme à la surface du métal une couche mince d'oxyde dont la nature n'a pu être définie de manière très précise ; selon NORMAN (30) et BRAUER (31), cette phase serait constituée de sous-oxydes $Nb\ O_x$ et $Nb\ O_z$. $Nb\ O_x$ aurait une structure quadratique orientée selon la matrice et se formerait au-dessous de 450°C ; BRAUER suggère (31) que ce sous-oxyde serait de la forme $Nb_5\ O$ ou $Nb_6\ O$. $Nb\ O_z$ aurait aussi une structure quadratique (32). Cependant, d'autres chercheurs (33) (34) suggèrent que, en même temps que les sous-oxydes, se formeraient des oxydes plus simples : NbO et $Nb\ O_2$.

Se superposant à la formation d'une couche mince d'oxyde, il y a dissolution de l'oxygène dans le réseau métallique où il occupe une position interstitielle ; on a pu mettre en évidence ce phénomène par des mesures de dilatation de la maille (32) ou par microdureté (36). DALLIBARD (35) en mesurant l'épaisseur de la couche d'oxyde par une méthode ellipsométrique a montré que le gain de masse enregistré était dû, pour la majeure partie, à la dissolution de l'oxygène dans le métal ; ce dernier processus expliquant le régime parabolique qui suit la loi linéaire.

L'influence de la pression d'oxygène sur la cinétique d'oxydation a été étudiée par HURLEN (24) qui a conclu :

a) La constante linéaire d'oxydation est proportionnelle à la racine carrée de la pression à basse pression (jusqu'à 1 torr) et est indépendante de la pression au-dessus de 1 torr. HURLEN suggère que cette loi cinétique correspond à une adsorption dissociative de l'oxygène sur le métal suivie d'une incorporation du gaz sous forme de deux sous-oxydes que nous pouvons formuler :

Soit $2\,s + O_2 \underset{\leftarrow}{\overset{K}{\rightleftarrows}} 2\,(O - s)$ (1)

$z\,(O - s) + Nb \xrightarrow{k} Nb\,O_z + z\,s$ (2)

$x\,(O - s) + Nb \xrightarrow{k} Nb\,O_x + x\,s$ (2')

Si les réactions (2) et (2') sont rapides par rapport à la réaction (1), on peut écrire :

$$V = \frac{ak\,(K\,P_{O_2})^{1/2}}{1 + (K\,P_{O_2})^{1/2}}$$

$V \simeq ak$ si $(K\,P_{O_2})^{1/2}$ est très supérieur à 1

$V \simeq ak\,(K\,P_{O_2})^{1/2}$ si $(K\,P_{O_2})^{1/2}$ est très inférieur à 1

Dans le premier cas ($V \simeq aK$), l'énergie d'activation est de 20 Kcal par mole ; dans le second, elle est de 14,8 Kcal par mole (24).

b) Le régime parabolique est essentiellement indépendant de la pression, il a une énergie d'activation de 22,8 Kcal/mole (21) ou 27,4 Kcal/mole (24).

3) Au-dessus de 400°C, apparaissent à la surface du métal, les premiers germes de $Nb_2\,O_5$. Ces germes vont former une couche poreuse n'offrant aucune résistance à la pénétration de l'oxygène. La loi cinétique devient alors linéaire.

L'influence de la pression est complexe et très mal définie. Suivant les auteurs, elle varierait de K proportionnel à $P_{O_2}^{1/2}$ jusqu'à K proportionnel à P_{O_2} ; ces différences étant dues, d'après KOFSTAD (37) à des traitements de surface ou à des orientations cristallines différentes.

4) Vers 650°C, l'étape de formation de la couche protectrice est très courte et le régime linéaire est atteint après quelques minutes d'oxydation.

A cette température, il n'y aurait plus formation du sous-oxyde $Nb\ O_z$ et, à la surface du métal apparaîtraient des oxydes tels que $Nb\ O$ et $Nb\ O_2$, la réaction serait alors constituée par les étapes suivantes (22).

Dissolution $1/2\ (O_2) \rightleftarrows \langle\langle O \rangle\rangle$

$Nb + \langle\langle O \rangle\rangle \rightleftarrows \langle Nb\ O \rangle$

$\langle Nb\ O \rangle + 1/2\ (O_2) \rightleftarrows \langle Nb\ O_2 \rangle$

$2 \langle Nb\ O_2 \rangle + 1/2\ (O_2) \rightleftarrows \langle Nb_2\ O_5 \rangle$

KOFSTAD (22) montre que l'augmentation de masse due à la dissolution devient alors négligeable.

TECHNIQUE OPERATOIRE

A - PREPARATION DES ECHANTILLONS

a) Considérations générales

Toute cinétique de corrosion de métaux est considérablement influencée par la présence d'impuretés ainsi que par la préparation du métal. C'est pour cela qu'il importe de connaître le degré de pureté, de même que l'état de la surface de l'échantillon.

La surface idéale correspondrait à un arrangement plan et régulier des atomes du métal ; en pratique, cela est impossible à réaliser. D'une part, le plan parfait n'existe pas, d'autre part, il apparaît à la surface des métaux, un désordre cristallin lié au tronçonnage et au polissage abrasif : l'écrouissage. Cependant, la généralisation du polissage électrolytique après un recuit sous vide à haute température supprimant les zônes écrouies, nivelle la surface et permet d'obtenir une bonne reproductibilité.

b) Préparation de l'échantillon

Pour l'étude de l'oxydation par l'oxygène du niobium pur, nous avons utilisé du métal fourni par la société Ugine Kulhmann (fig. 17) sous forme d'un barreau de 8 mm de diamètre. Cette barre a été découpée en rondelles d'épaisseur moyenne 1,5 mm qui ont été polies sur les deux faces à l'aide de papier abrasif au carbure de silicium de plus en plus fin avec un refroidissement par de l'eau.

Nous avons ensuite effectué un polissage électrolytique de 3 mn dans une solution à 18 % d'acide fluorhydrique, 34 % d'acide sulfurique, 48 % d'acide lactique en nous plaçant sur le palier de la courbe Intensité - Potentiel (fig. 18), c'est-à-dire V = 12 Volts , I = 2,3 Ampères à 20°C et en utilisant une cathode en graphite.

Niobium	99,91 %	O : 140 ppm, Fe : 20 ppm N : 80 ppm, Si : 11 ppm Ta : 70 ppm, C : 20 ppm

Fig. 17 : Fiche d'analyse du niobium utilisé

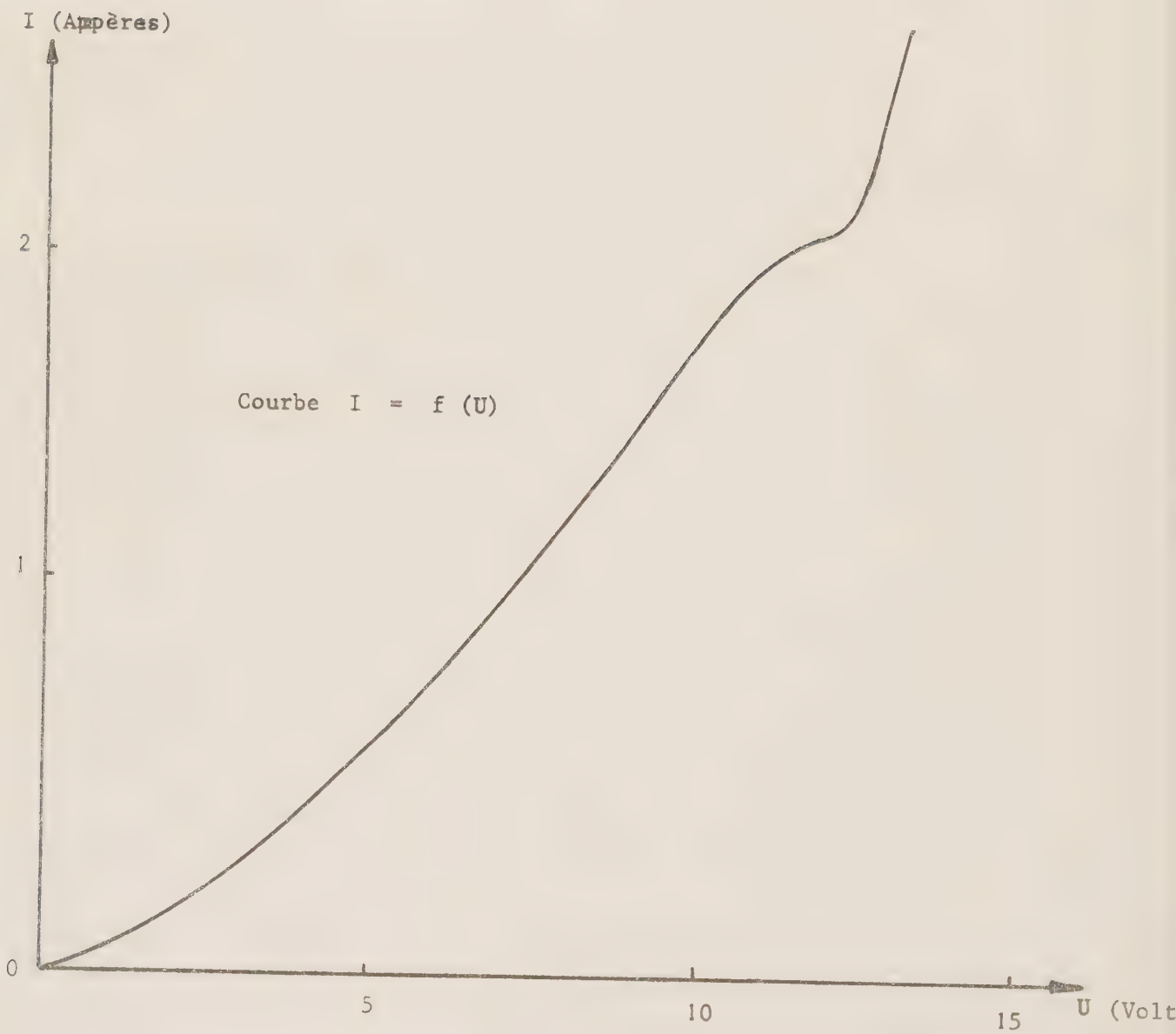


Fig. 18 : Polissage électrolytique : Courbe I = f (U)

Remarquons que, en dessous du palier, il y a une légère oxydation et, en dessus, une forte attaque du métal.

La surface obtenue est peu brillante et légèrement attaquée, cependant, des essais expérimentaux ont montré qu'elle permettait d'obtenir des résultats reproductibles.

B - TECHNIQUE OPERATOIRE

L'élaboration technique de la manipulation fait intervenir plusieurs étapes successives :

1) Mise en température du microcalorimètre,

2) Introduction sous vide de l'ensemble cellules - échantillon ; le tout étant relié au système d'établissement de l'atmosphère gazeuse.

3) Equilibrage sous vide du microcalorimètre pendant douze heures.

4) Etablissement de l'atmosphère gazeuse après la mise en marche du dispositif d'enregistrement.

La réaction ainsi amorcée est alors enregistrée sous la forme d'un thermogramme.

C - PHENOMENES THERMIQUES LIES A LA PENETRATION DU GAZ DANS LES CELLULES

a) Etude qualitative

Il a été remarqué lors des manipulations que l'introduction d'un gaz (ici l'oxygène) à la pression P et à une température plus faible que celle du microcalorimètre provoquait un léger phénomène thermique se traduisant par un signal sur l'enregistreur.

Si les deux cellules étaient parfaitement identiques, aucun signal ne devrait apparaître ; en réalité, il existe une légère dissymétrie qui provoque ce signal. Remarquons cependant que pour les études de thermocinétique de l'oxydation, son amplitude est faible devant celle qui correspond à la réaction.

Toutefois, il y a un léger déplacement de la ligne de base qu'il convient d'étudier quantitativement.

b) Etude quantitative

Nous avons effectué en l'absence du métal, les mêmes manipulations que lors des études de l'oxydation à différentes pressions. Les courbes enregistrées sont reproduites sur la figure 19 ; il est à remarquer qu'on peut négliger les phénomènes thermiques crées pendant les premières minutes. En effet, on observe la succession de deux thermogrammes : l'un positif, l'autre négatif, dont la somme est voisine de zéro.

1) Influence de la pression

Le décalage de la ligne de base lié à la pression d'oxygène est résumé dans le tableau (fig. 20) ; on devra donc faire subir aux courbes expérimentales réelles et corrigées, des translations parallèles à l'axe des abcisses et d'amplitude respective ΔW et $\Delta W'$.

En conclusion, on peut noter que la pression a une influence constante sur le décalage de la ligne de base au-delà de $P = 5$ torrs ; l'amplitude de la translation est de 0,081 mW pour les signaux réels et de 0,078 mW pour les signaux corrigés. Cette pression a une influence sur l'amplitude des deux pics décelés pendant les premières minutes.

2) Influence de la température

A différentes températures et sous une même pression $P = 100$ torrs, il apparaît un déplacement de la ligne de base sensiblement de même amplitude entre 300°C et 600°C.

Cependant, dans le cas particulier de l'oxydation des métaux, la réaction produisant des effets thermiques très importants lorsque la température croît, nous pouvons négliger ce déplacement de la ligne de base à haute température.

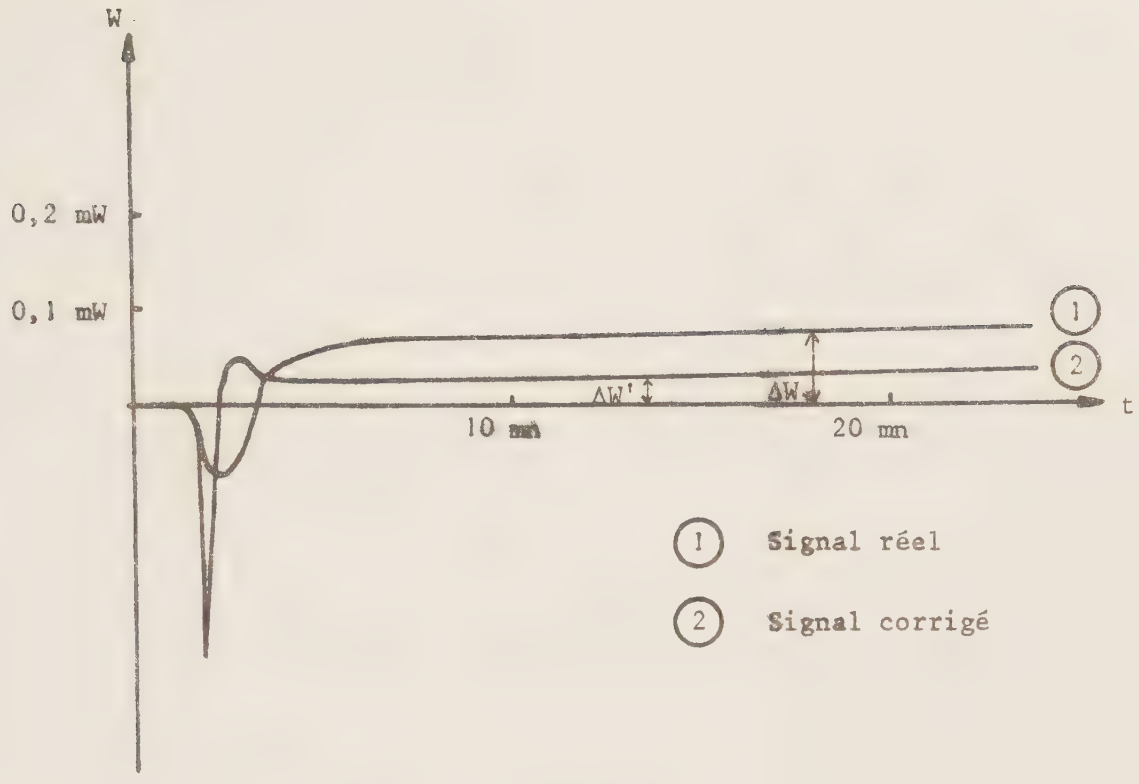


Fig. 19 : Signaux provoqués par l'entrée d'oxygène

P (torrs)	ΔW (mW)	ΔW' (mW)
3.10^{-1}	0	0
3	0,056	0,053
40	0,081	0,078
125	0,081	0,078
470	0,081	0,078

Fig. 20 : Influence de la pression sur le décalage de la ligne de base

D - INFLUENCE DU POLISSAGE SUR LES COURBES CINETIQUES

La préparation de la surface métallique sur laquelle doit se produire l'oxydation a une grande importance, particulièrement lors de réactions très superficielles telles que l'adsorption ou lorsqu'il y a formation d'une couche mince d'oxyde. Par contre, quand le régime permanent est atteint et que la couche d'oxyde (poreuse : par exemple $Nb_2 O_5$) est épaisse, l'influence du polissage électrolytique ou mécanique devient vite négligeable.

Dans le cas de l'oxydation du niobium, nous avons effectué deux manipulations en utilisant du métal poli électrolytiquement et du métal poli mécaniquement avec du papier au carbure de silicium de 180 à 1 200.

A 394°C, sous une pression d'oxygène de 32 torrs, alors que la couche d'oxyde formé est très faible, on peut noter (fig. 21) des variations assez importantes particulièrement au début de la réaction. Ceci est dû sans doute au fait que la surface réactionnelle est plus grande après un polissage mécanique ; le polissage électrolytique faisant disparaître les aspérités et rayures.

Remarquons que, après quarante minutes de réaction, les courbes se superposent pratiquement.

La figure 22 montre l'intégrale des courbes précédentes $\Delta Q = f(t)$. C'est ainsi que pour une surface apparente de 1 cm^2, la quantité de chaleur dégagée est de 0,8 cal après un polissage mécanique, elle n'est que de 0,6 cal après un polissage électrolytique pour quarante minutes d'oxydation.

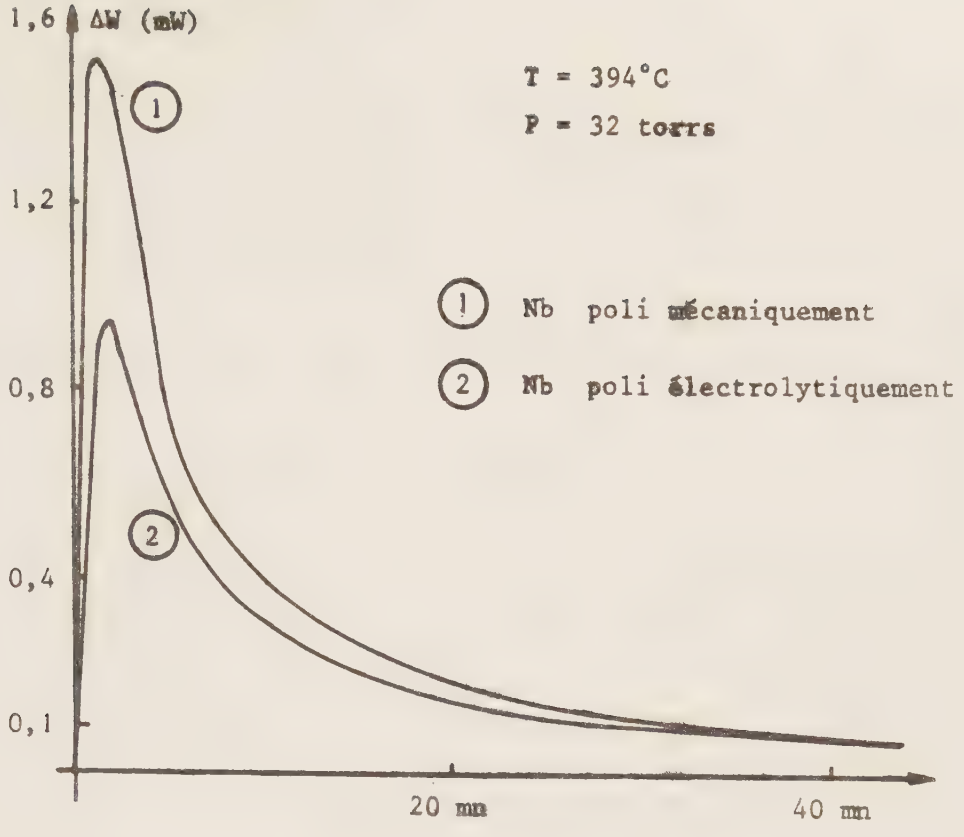


Fig. 21 : Influence du polissage sur les courbes $\frac{dQ}{dt} = f(t)$

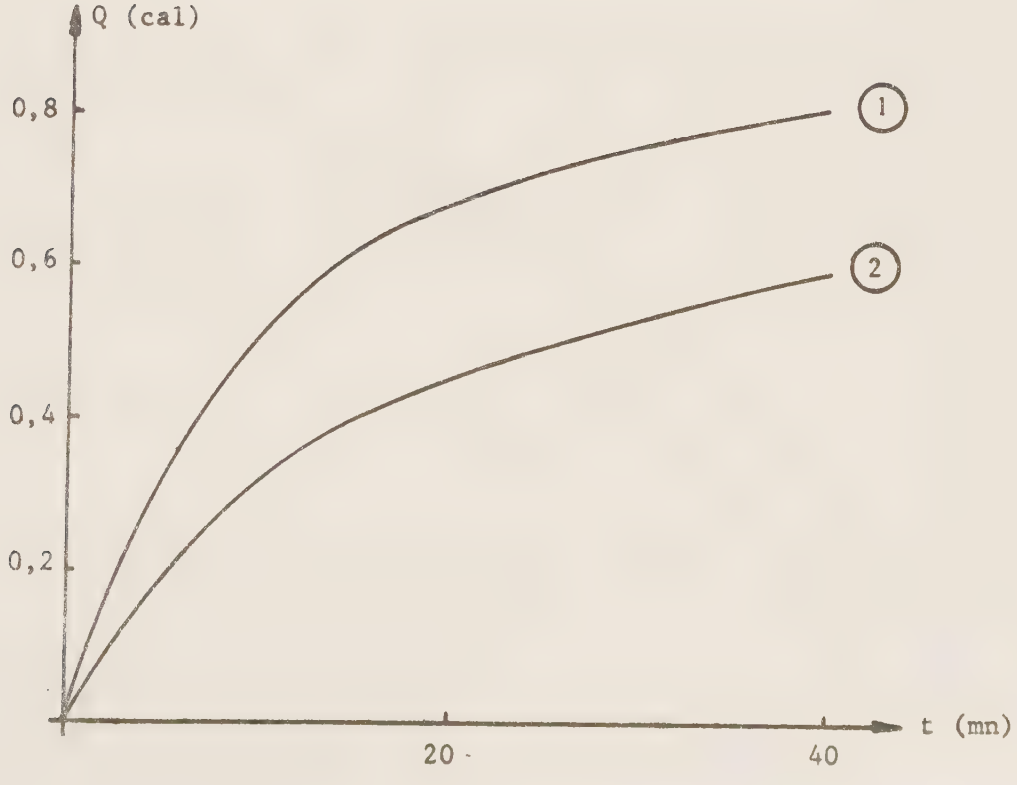


Fig. 22 : Courbes intégrales dans les deux cas de polissage $Q = f(t)$

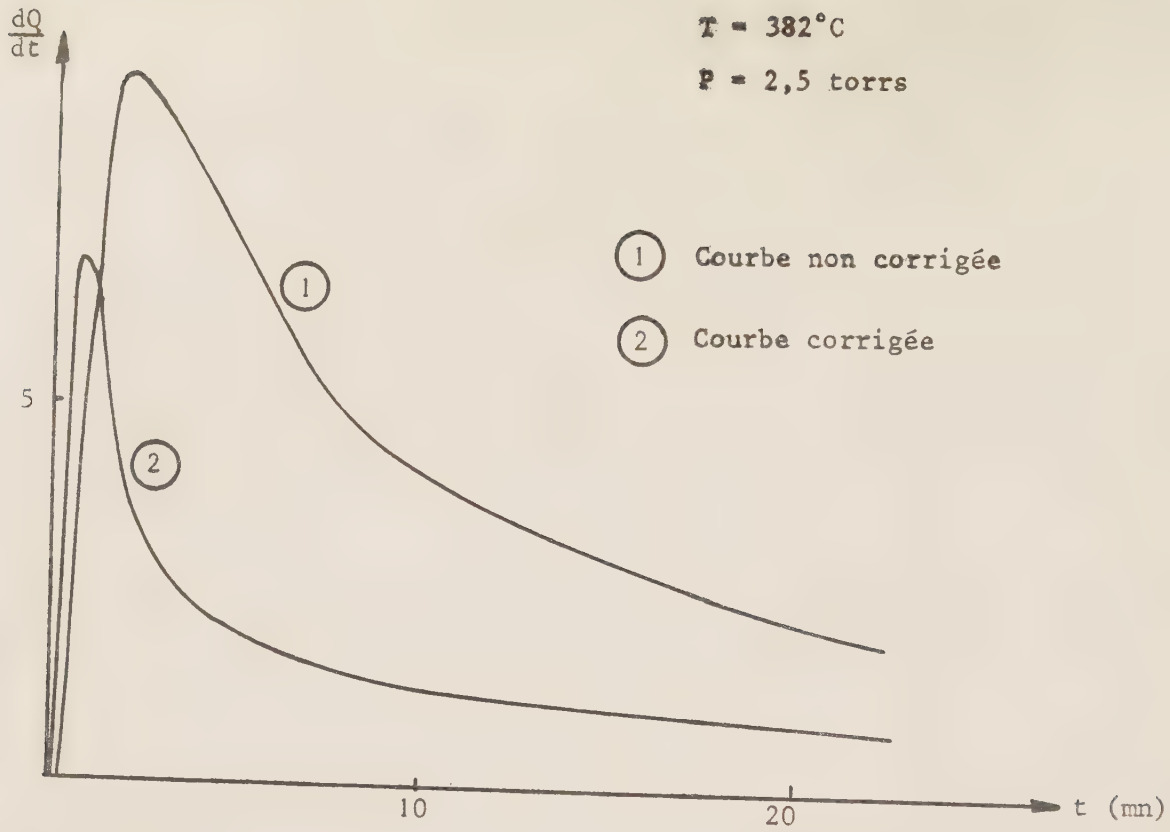


Fig. 23 : Thermogramme $\frac{dQ}{dt} = f(t)$

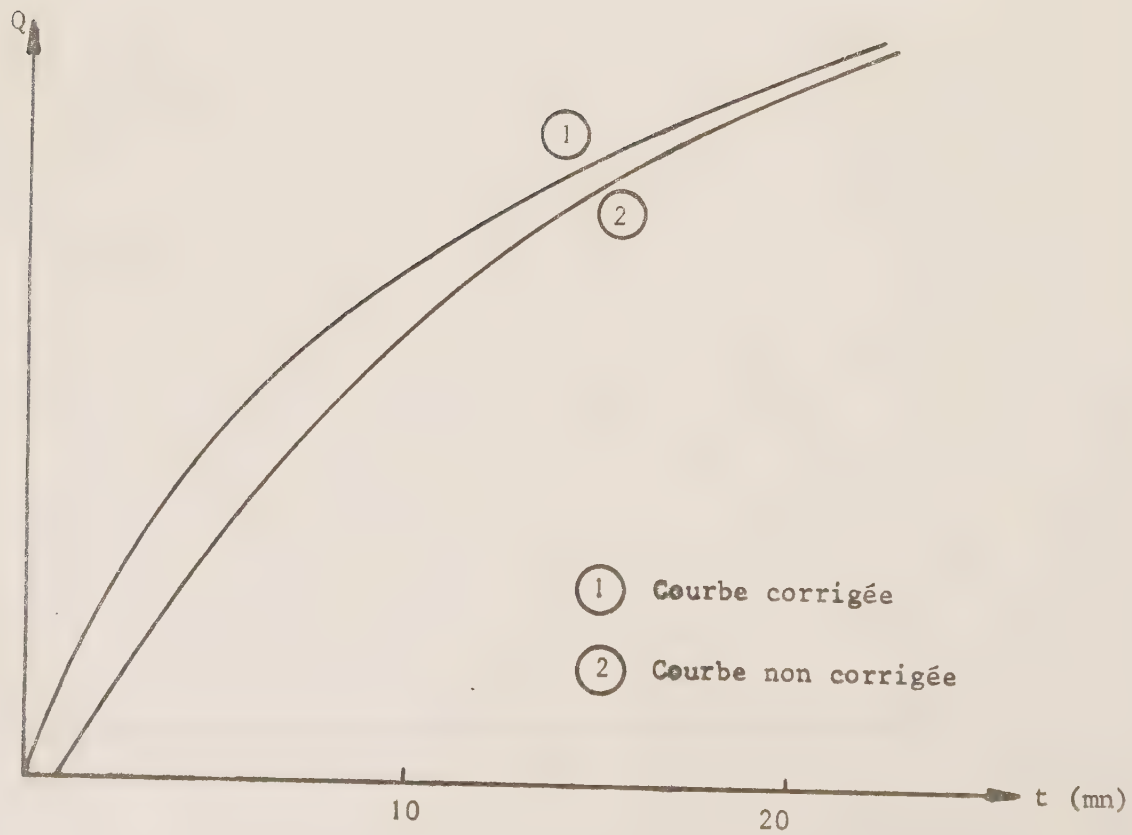


Fig. 24 : Courbes intégrales $Q = f(t)$

ETUDE EXPERIMENTALE

A - ETUDE DE L'OXYDATION DU NIOBIUM A DES TEMPERATURES INFERIEURES A 400°C

a) Etude qualitative des courbes obtenues

La figure 23 montre un thermogramme vrai et sa correction par la méthode analogique lors d'une oxydation du niobium à 382°C sous une pression d'oxygène de 2,5 torrs. En comparant ces deux courbes, nous pouvons faire les remarques suivantes :

a) La courbe corrigée est beaucoup plus effilée et la décroissance de la loi $\frac{dQ}{dt} = f(t)$ est plus accentuée que sur la courbe réelle.

b) Le signal corrigé est en avance par rapport au signal vrai ; en effet, le maximum $\frac{dQ_m}{dt}$ est à deux minutes pour le second cas alors qu'il n'est qu'à quarante secondes pour le premier.

c) L'intensité du signal corrigé est 25 fois plus faible que celle du signal réel, ce qui montre la perte de sensibilité due au correcteur analogique.

En comparant les courbes intégrales $Q = f(t)$ nous pouvons faire les mêmes remarques ; si on écrit la loi $Q = f(t)$ sous la forme $t = k\,Q^n$ on obtient (fig. 24) :

$n = 1,8$ pour la courbe corrigée

$n = 1,65$ pour la courbe réelle

La courbe $\frac{dQ}{dt} = f(t)$ représentant en fait la loi vitesse $= f(t)$ montre que la vitesse décroît en fonction du temps suivant un régime presque parabolique. Pour des temps d'oxydation de l'ordre de plusieurs heures, le flux thermique devient négatif ce qui correspond à un phénomène endothermique (fig. 25) ; nous essayerons d'interpréter cet effet ultérieurement.

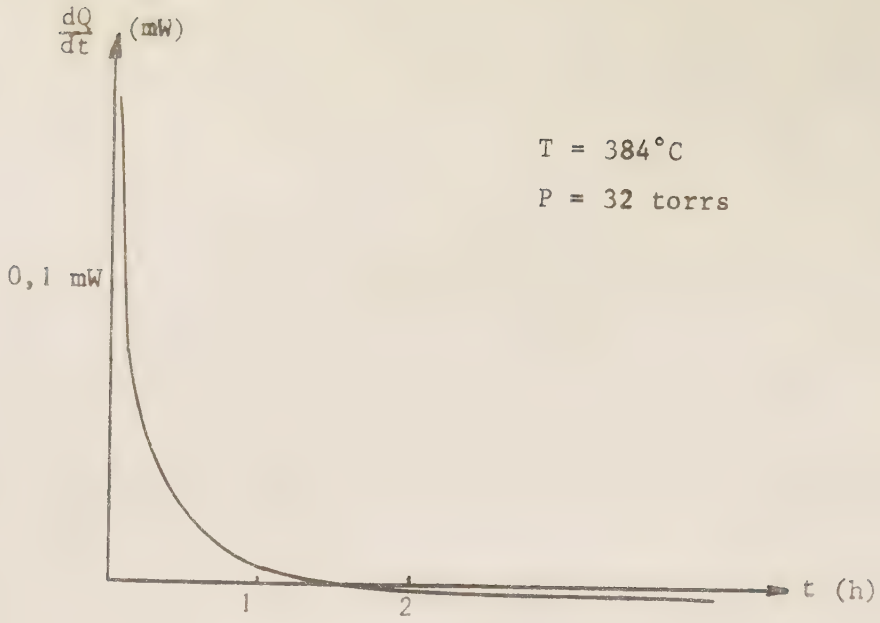


Fig. 25 : Oxydation prolongée du niobium à 384°C

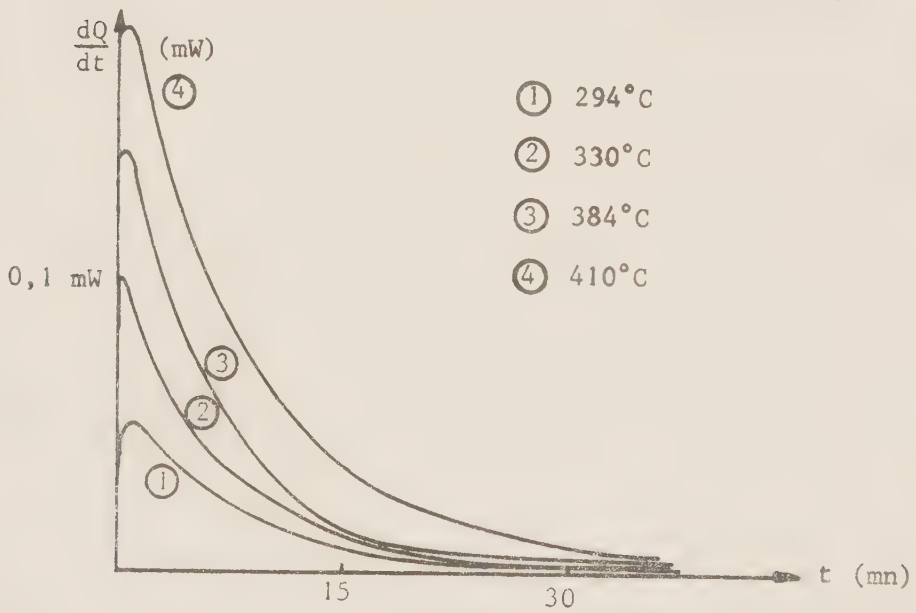


Fig. 26 : Courbes $\frac{dQ}{dt} = f(t)$ à différentes températures

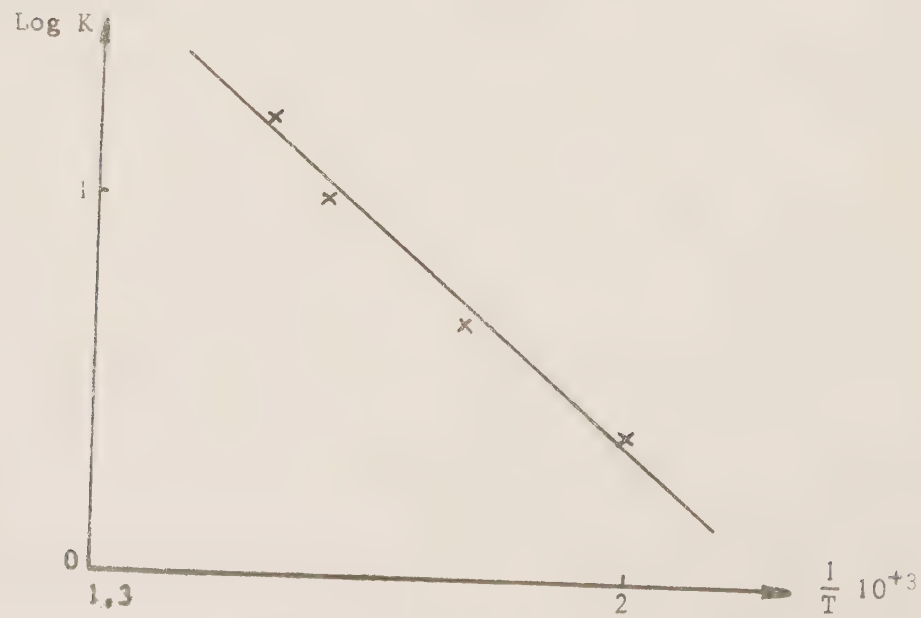


Fig. 27 : Log K = f $(\frac{1}{T})$

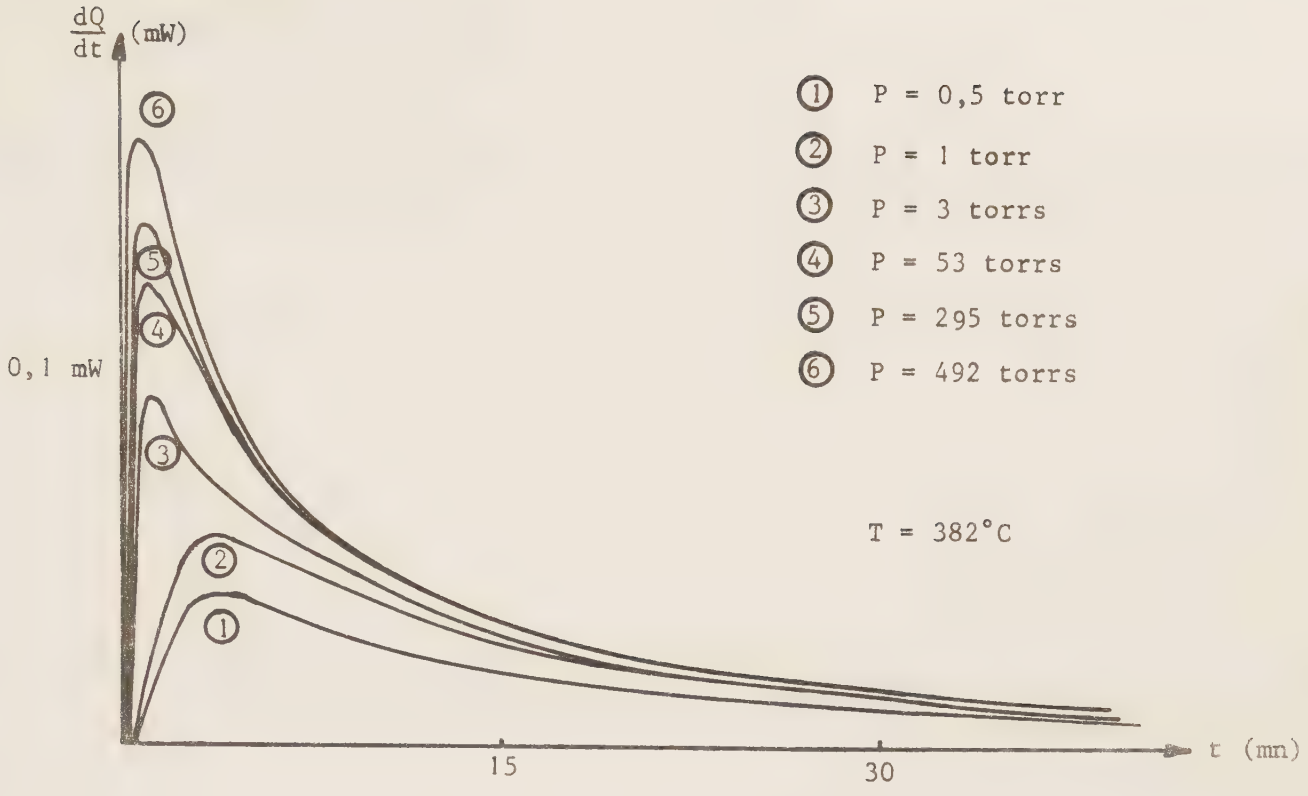


Fig. 28 : $\frac{dQ}{dt} = f(t)$ à différentes pressions

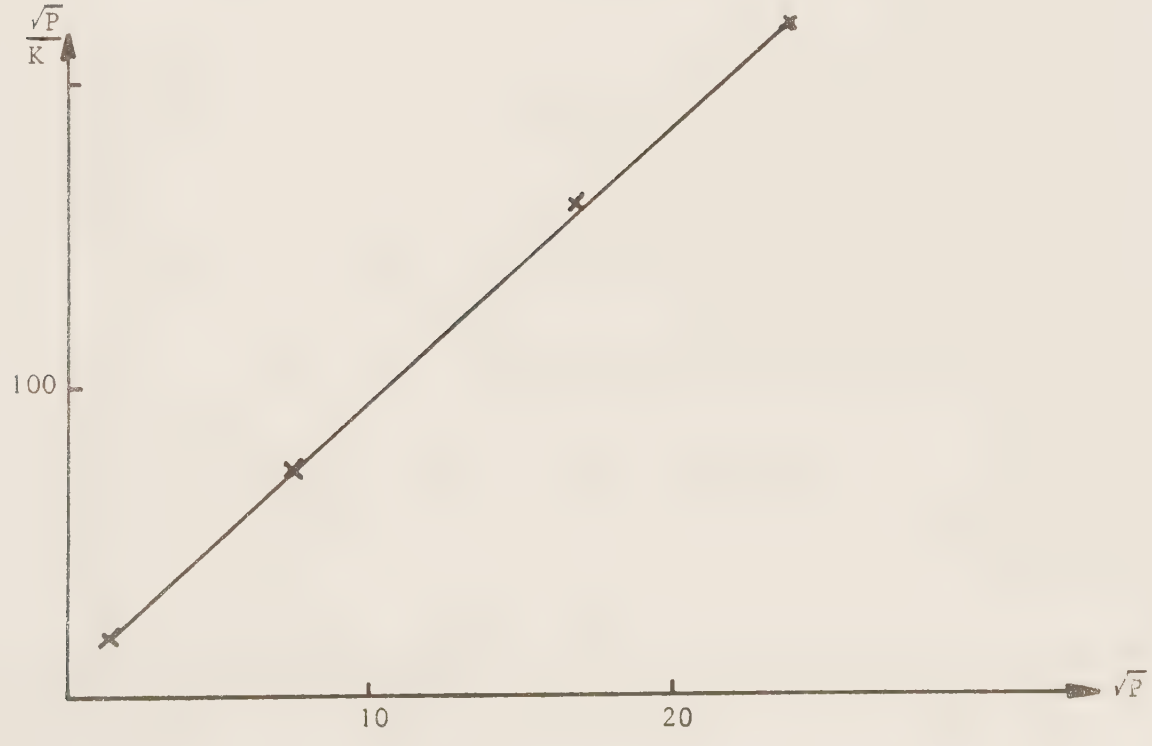


Fig. 29 : Courbe $\frac{\sqrt{P}}{K} = f(\sqrt{P})$

b) Influence de la température sur le régime pseudo-parabolique

Des manipulations à différentes températures sous une même pression ont été effectuées. La figure 26 montre le faisceau de courbes ainsi obtenu à partir duquel sera calculée l'énergie d'activation.

Si la vitesse suit la loi d'Arrhénius, on peut écrire :

$$K = K_o \, e^{-E/RT}$$

Soit $$\text{Log } K = \text{Log } K_o - \frac{E}{RT}$$

Traçons la courbe $\text{Log } K = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Sa pente qui est égale à $-\frac{E}{R}$ nous donne l'énergie d'activation E du régime parabolique (fig. 27).

Il a été ainsi trouvé E = 18,5 Kcal/mole.

Remarque 1 : Les constantes de vitesse sont proportionnelles à l'ordonnée de la courbe $\frac{dQ}{dt} = f(t)$ à degré d'avancement constant, c'est-à-dire à Q constant Q correspondant à l'aire délimitée par la courbe $\frac{dQ}{dt} = f(t)$.

Remarque 2 : Il est à noter que la méthode microcalorimétrique ne permet pas de retrouver le régime linéaire décrit par différents auteurs , HURLEN en particulier (24), pendant les premières minutes de l'oxydation. La valeur de l'énergie d'activation que nous trouvons est comprise entre celle du régime linéaire : 14,8 Kcal/mole et celle du régime parabolique 22,8 Kcal/mole.

c) Influence de la pression d'oxygène

L'influence de la pression de 0,5 torr à 500 torrs d'oxygène a été étudiée à une température de 382°C ; la figure 28 montre le faisceau de courbes obtenu.

La courbe $\frac{\sqrt{P}}{K} = f\sqrt{P}$ (fig.29) qui est une droite entre 492 torrs et 3 torrs nous permet de constater que l'influence de la pression suit une loi homographique de la forme :

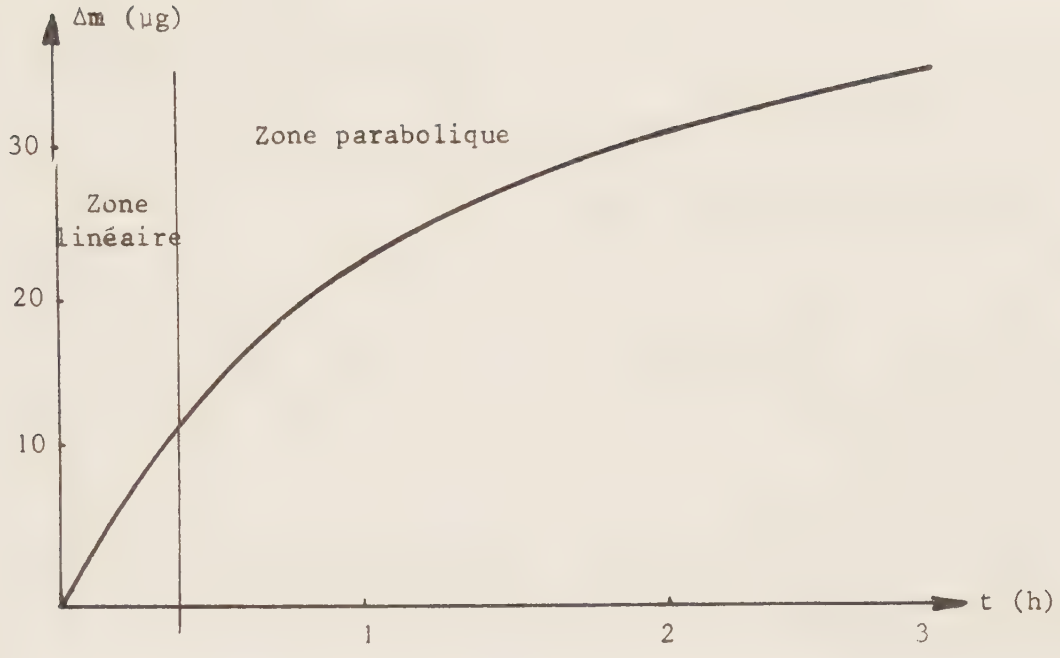


Fig. 30 : Courbe $\Delta m = f(t)$ (375°C) P = 53 torrs

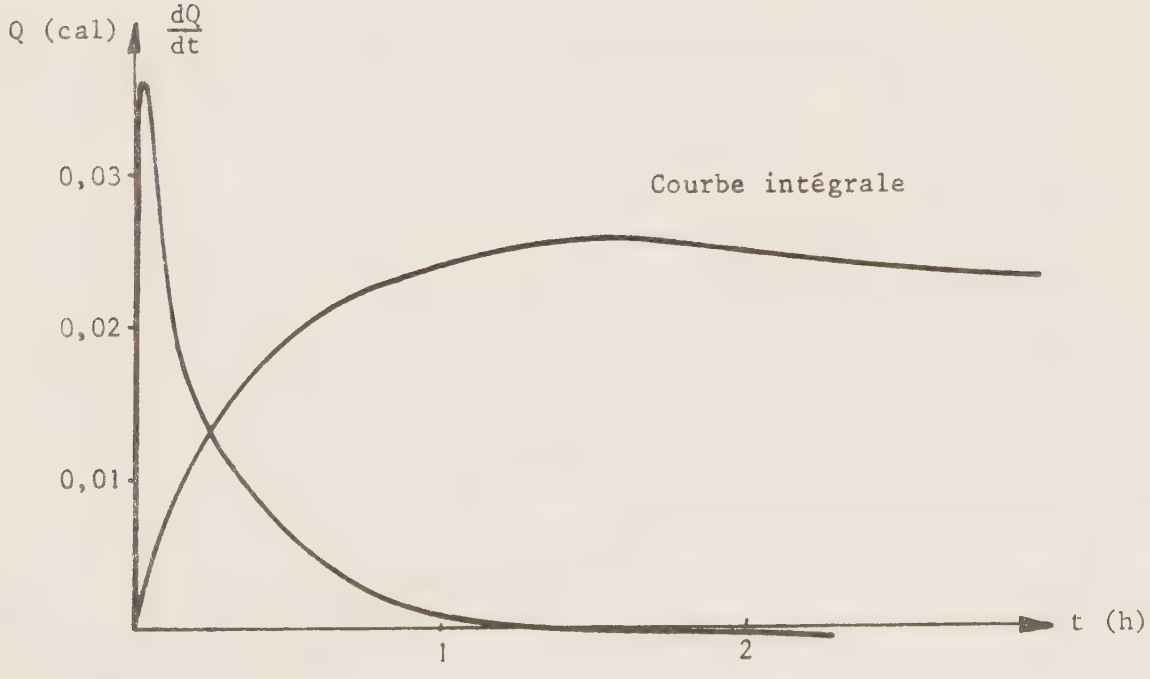


Fig. 31 : Courbes $\frac{dQ}{dt} = f(t)$ et $Q = f(t)$ (380°C) P = 53 torrs

$$K = \frac{\alpha P^{1/2}}{1 + \alpha P^{1/2}} \qquad \alpha = \text{constante}$$

Nous verrons l'interprétation qui peut être donnée à ce régime dans un paragraphe suivant.

d) Etude thermogravimétrique

Il nous a paru important, afin de comparer les méthodes microcalorimétriques et thermogravimétriques, d'effectuer quelques mesures en thermobalance les plaquettes de métal utilisé ont été préparées dans les mêmes conditions que précédemment.

C'est ainsi que nous avons obtenu la courbe $\Delta m = f(t)$ (fig. 30) dans laquelle nous retrouvons une première étape linéaire suivie d'une deuxième pseudo-parabolique.

e) Essai d'interprétation

L'étude bibliographique ainsi que les résultats expérimentaux que nous avons dépouillés nous permettent de proposer un mécanisme en plusieurs étapes pour l'oxydation du niobium en dessous de 400°C.

1) Adsorption dissociative de l'oxygène à la surface du métal :

$$1/2\ O_2 + s \rightleftarrows O - s \qquad \Delta H_1 < 0$$

2) a) Pendant les premières minutes : dissolution très rapide de l'oxygène adsorbé dans le métal ; ce dernier jouant le rôle d'une "pompe". Cette dissolution n'étant pas freinée, la vitesse d'incorporation est constante :

$$O - s + \ll Nb \gg \rightleftarrows \ll Nb \gg + \ll O \gg + s \qquad \Delta H_2 > 0$$

Lorsque la concentration en oxygène à l'interface métal - oxygène devient suffisante ; il y a précipitation du sous-oxyde $Nb\ O_z$ à partir de la solution solide.

$$\ll Nb \gg + z \ll O \gg \rightleftarrows < Nb\ O_z > \qquad \Delta H_3$$

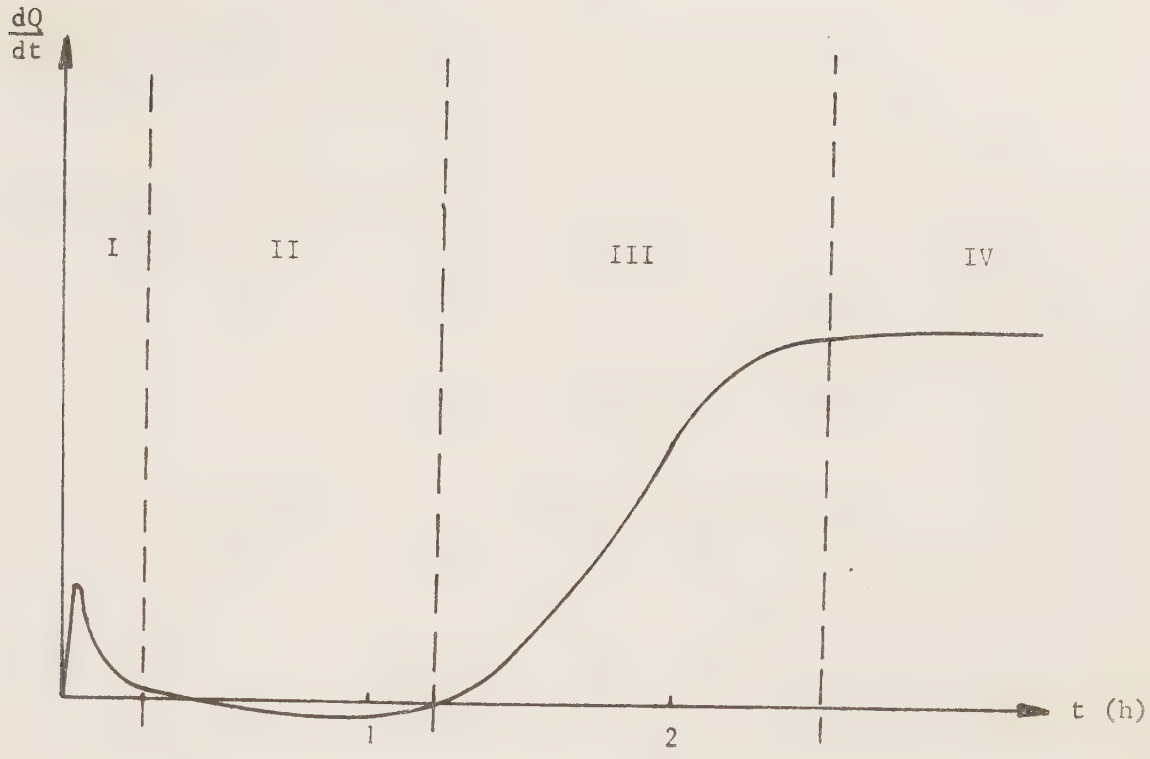


Fig. 32 : Oxydation du niobium à 408°C

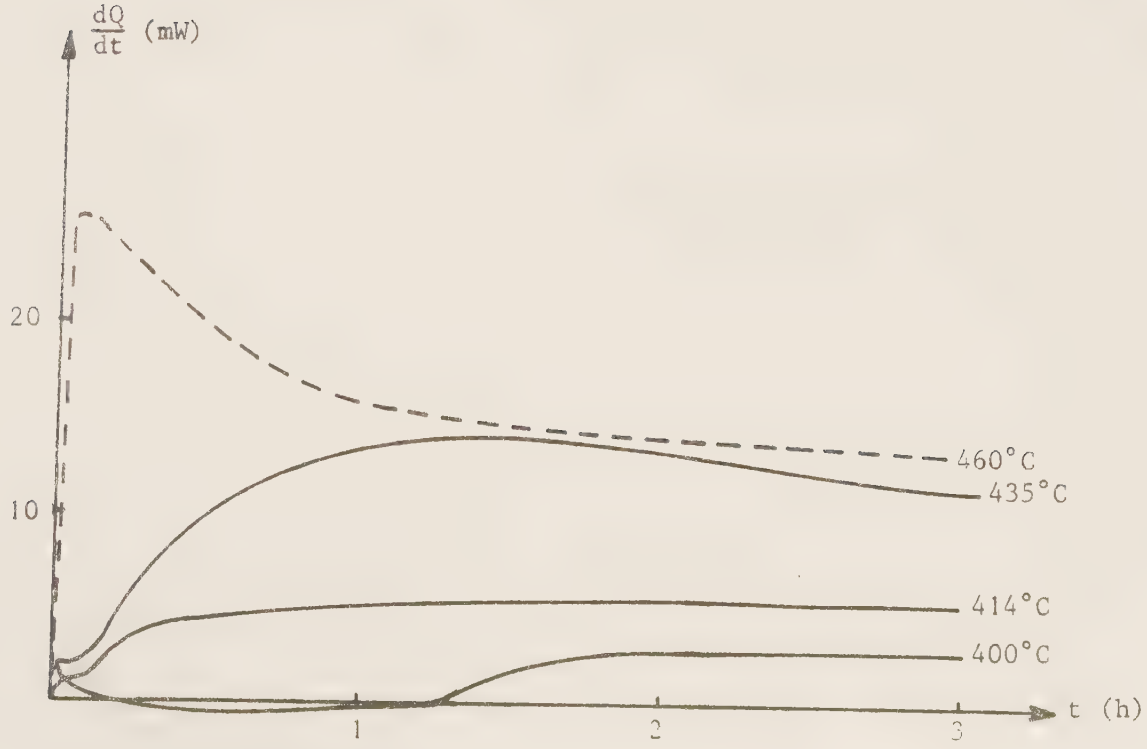


Fig. 33 : Influence de la température

b) Lorsque les chemins de passage de l'oxygène dans le métal commencent à être bloqués, la vitesse de dissolution diminue, le régime devient alors diffusionnel.

Voyons comment se traduit expérimentalement ce mécanisme lorsque la cinétique est enregistrée sous forme d'une variation de masse ou de quantité de chaleur.

. *Mesures thermogravimétriques*

La dissolution très rapide et non freinée de l'oxygène dans le métal après son adsorption explique le régime linéaire observé pendant les premières minutes de la réaction.

Nous pouvons considérer ce cas comme étant un cas pur d'interface de dissolution. L'influence de la pression proportionnelle à $PO_2^{1/2}$ à faible pression et indépendante à forte pression peut en effet s'expliquer par le mécanisme :

$$2\ s + O_2 \rightleftarrows 2\ (O - s)$$

$$O - s + << Nb >> \rightarrow << Nb >> + << O >> + s$$

Si on néglige la réaction inverse dans la deuxième étape, en supposant que la fraction molaire en niobium qui est grande reste constante, on peut écrire en désignant par K la constante d'équilibre de la première étape et par k la constante de vitesse de la deuxième étape :

$$V = \frac{k\ (K\ PO_2^{1/2})}{1 + (K\ PO_2)^{1/2}}$$

Si $K\ PO_2^{1/2} << 1$ $\qquad V \# K\ k\ PO_2^{1/2}$

Si $K\ PO_2^{1/2} >> 1$ $\qquad V \# k$

En plus se superpose à cette loi linéaire, le régime de formation de $Nb\ O_z$ qui semble être parabolique (35). Cependant, l'augmentation de masse due à cette formation est très faible et ne perturbe pas la loi linéaire.

Lorsque les chemins de passage sont obstrués, l'oxygène doit alors diffuser plus lentement et le régime devient parabolique (fig. 30).

. *Mesures microcalorimétriques*

Les mesures microcalorimétriques ne laissent pas apparaître la loi linéaire observée précédemment ; la courbe $Q = f(t)$ obtenue par intégration du thermogramme (fig. 31) montre que le régime est sensiblement parabolique au départ, puis au bout de quelques heures il y a inversion du signe de $\frac{dQ}{dt}$; on peut interpréter ce phénomène par l'hypothèse suivante:

Pendant les premières secondes de réaction il y a forte adsorption d'oxygène à la surface du métal, ce qui se traduit sur le thermogramme par un pic assez aigu. Ensuite, en même temps que se produit l'adsorption il y a dissolution et précipitation de sous-oxydes;chacun de ces phénomènes est caractérisé par une enthalpie dont l'ordre de grandeur est le suivant :

Adsorption $s + 1/2\ O_2 \rightleftarrows O - s$ $\Delta H_1 = -95$ Kcal/At.O (19)

Dissolution $1/2\ (O_2) \rightleftarrows \ll O \gg$ $\Delta H_2 = +12$ Kcal/At.O (19)

Précipitation : Aucune valeur de ΔH de précipitation n'a pu être déterminée ; cependant, on peut supposer qu'elle est très faible et comme seulement une très petite partie de l'oxygène précipite, on pourra la négliger.

On peut écrire $dQ_{total} \# \Delta H_1\ dn_{ads} + \Delta H_2\ dn_{dissous}$

Etant donné que la quasi totalité de l'oxygène adsorbé passe sous la forme d'oxygène dissous, on écrira :

$$dQ_{total} \simeq (\Delta H_1 + \Delta H_2)\ dn_{dissous}$$

- Si la somme $\Delta H_1 + \Delta H_2$ était constante, on aurait $dQ = K\ dn$. La loi cinétique $\frac{dQ}{dt} = K \frac{dn}{dt} = K' \frac{dm}{dt}$ serait la même que celle qui est obtenue en thermobalance.

- Cependant, on peut supposer que ΔH_1 varie avec l'état de la surface du métal. Au début, la surface étant uniquement constituée par du niobium pur, il y a une forte chaleur d'adsorption ; puis au fur et à mesure que se forme $Nb\ O_z$, cette chaleur diminue et, après une heure trente d'oxydation environ, on a :

$$|\Delta H_1| \ \# \ |\Delta H_2|$$

Ensuite $|\Delta H_1| < |\Delta H_2|$

La vitesse $\frac{dQ}{dt}$ devient alors négative.

Au point de vue quantitatif, il nous est possible de connaître le bilan thermique au bout d'un temps t ainsi que l'accroissement de masse à cet instant.

Ainsi $t = 3$ mn $\qquad \Delta m = 1\ \mu g$

$T = 380°C \qquad Q = 4,3.10^{-3}$ cal

Soit -73 600 cal/At d'oxygène

Remarquons que cette valeur est proche de la chaleur d'adsorption de l'oxygène sur le niobium : -95 000 cal.

Au fur et à mesure que le temps croît, la chaleur globale de réaction par atome d'oxygène décroît :

$t = 3$ mn $\qquad \Delta H_{global} = -73\,600$ cal/At.O

$t = 10$ mn $\qquad \Delta H_{global} = -43\,000$ cal/At.O

$t = 1$ h $\qquad \Delta H_{global} = -20\,000$ cal/At.O

En fait, ces chaleurs de réactions sont des chaleurs moyennes. Elles ne correspondent pas à une réalité physique, elles permettent cependant de mettre en évidence la variation de chaleur d'adsorption au cours de la réaction.

B - OXYDATION DU NIOBIUM A DES TEMPERATURES VOISINES DE 410°C

a) Analyse qualitative des courbes obtenues

Lorsque la température d'oxydation s'élève, on voit apparaître au bout de quelques heures (à 408°C) une accélération de la réaction (fig. 32). Le flux thermique après avoir été négatif devient positif et croît jusqu'à une valeur sensiblement constante.

En fait, cette accélération peut être observée à des températures plus basses mais après quelques dizaines d'heures d'oxydation seulement.

Nous avons décomposé la loi cinétique en quatre zônes (fig. 32) qui correspondent chacune à un régime d'oxydation.

Zône I Adsorption dissociative de l'oxygène sur le métal avec dissolution de l'oxygène dans le réseau métallique et précipitation de sous-oxydes. Au point de vue thermocinétique, la vitesse décroît mais l'effet thermique est positif ($\sum_i \Delta H_i < 0$).

Zône II L'adsorption dissociative ainsi que la précipitation de sous-oxydes se poursuivent mais les effets thermiques dus à la dissolution sont prépondérants. On observe alors un effet endothermique ($\sum_i \Delta H_i > 0$).

Zône III Après quelques heures de réaction le flux thermique croît, les effets thermiques étant positifs ($\sum_i \Delta H_i < 0$); cette accélération de la réaction dure quelques heures et est due à la formation de germes de Nb_2O_5 à la surface du métal. D'après la littérature (31), cette formation se produirait après apparition successive de deux sous-oxydes suivant le schéma :

$$1/2\ O_2 + \langle Nb \rangle \rightarrow \ll Nb \gg + \ll O \gg$$

$$\ll Nb \gg + z \ll O \gg \rightarrow \langle Nb\ O_z \rangle$$

$$\langle Nb\ O_z \rangle \rightarrow \frac{z}{x} \langle Nb\ O_x \rangle + \left(1 - \frac{z}{x}\right) \langle Nb \rangle$$

$$\left(\frac{5}{2x} - 1\right) z\ (O - s) + \frac{z}{x} \langle Nb\ O_x \rangle \rightarrow \frac{z}{2x} \langle Nb_2O_5 \rangle + \left(\frac{5}{2x} - 1\right) s$$

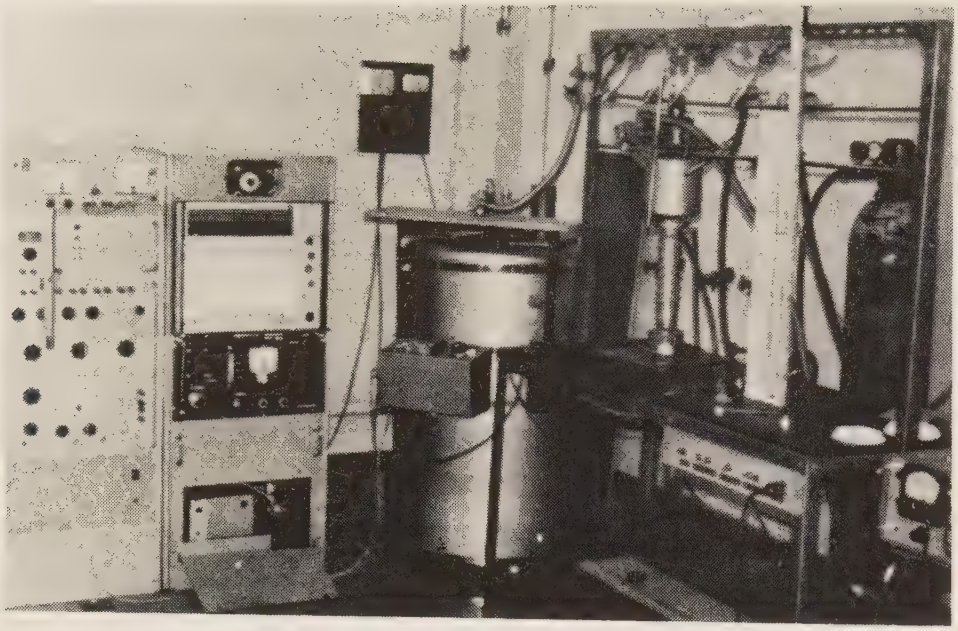


Fig. 6 : Ensemble microcalorimétrique

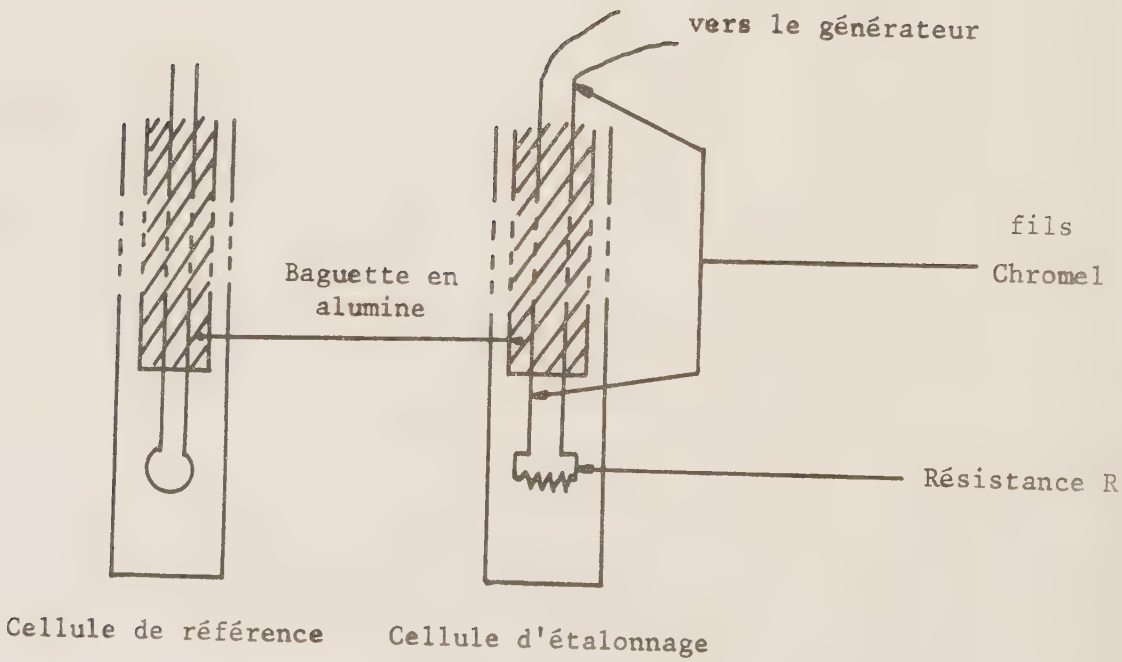


Fig. 7 : Cellules où se produit l'effet JOULE

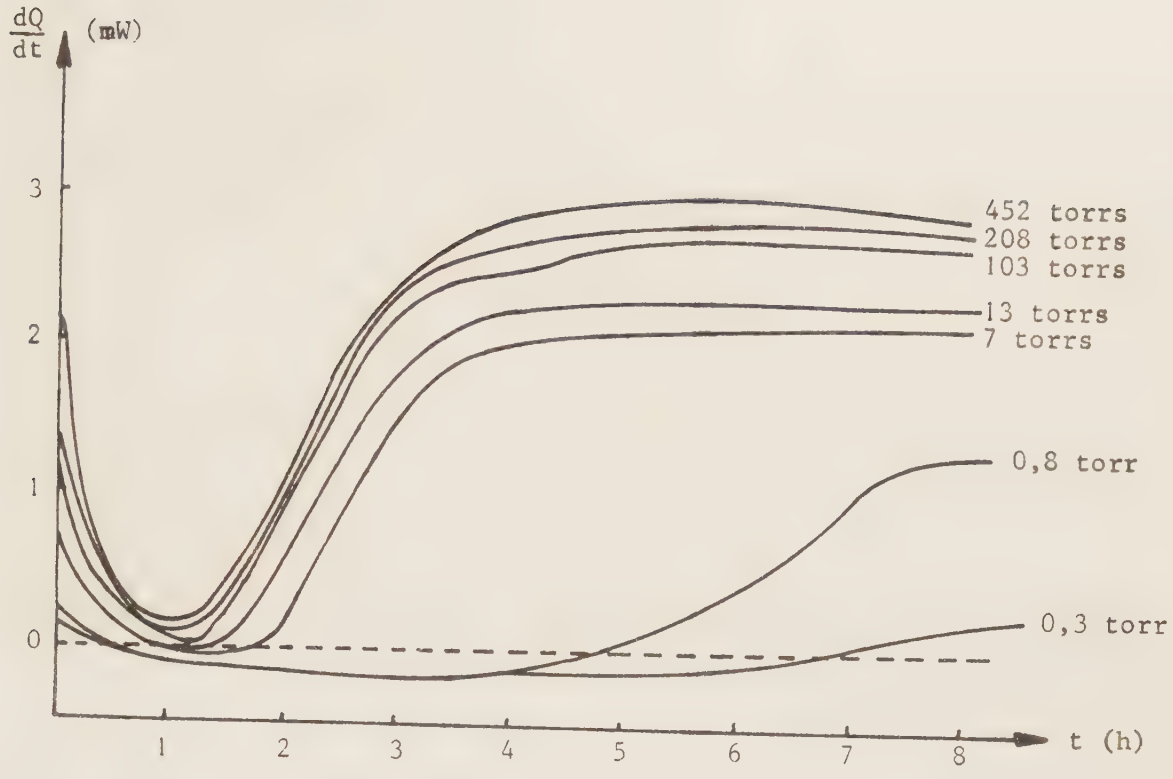


Fig. 35 : Courbes $\frac{dQ}{dt} = f(t)$ à différentes pressions

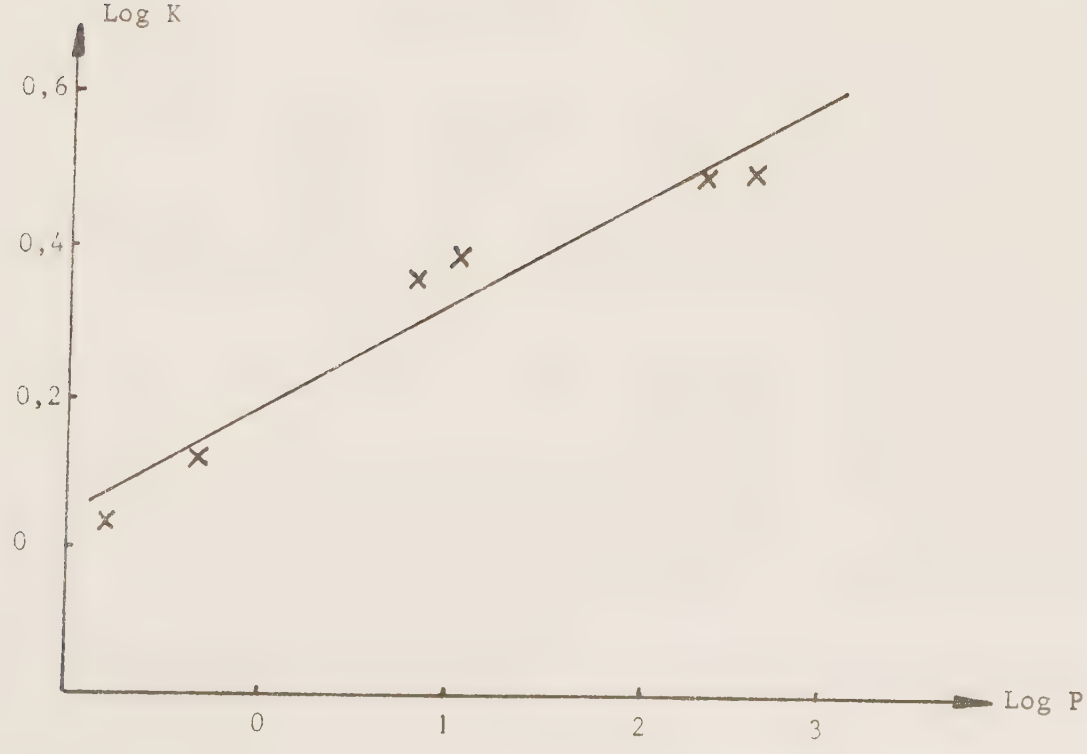


Fig. 36 : Influence de la pression : Log K = f (Log P)

Des photographies de la surface prises au microscope à balayage montrent l'apparition de germes de Nb_2O_5 (fig. 34).

Zône IV Lorsque les germes recouvrent toute la surface du métal, la couche devient uniforme. Le pentoxyde de diniobium, très poreux ne gêne pas la diffusion des espèces réagissantes d'une interface vers l'autre, le régime devient alors linéaire.

b) Influence de la température

La température a une grande influence sur l'apparition du pentoxyde de diniobium.(fig. 33)

A des températures inférieures à 400°C, l'étape II (dissolution de l'oxygène prépondérante) est très longue et peut atteindre plusieurs jours. Dans ce domaine, la température a peu d'influence.

Par contre, au-delà de 400°C, cette même étape devient de plus en plus courte au fur et à mesure que la température croît et,vers 420°C elle n'apparaît pas. Il semble que dans ce dernier domaine, il y ait apparition d'un phénomène nouveau qui pourrait être, d'après l'étude bibliographique, la transformation rapide de $Nb\ O_x$ en Nb_2O_5 ou même la disparition du sous-oxyde $Nb\ O_x$.

Soit, en résumé et schématiquement :

$T < 440°C$ $\qquad Nb\ O_z \rightarrow Nb\ O_x \rightarrow Nb_2O_5$

$T > 440°C$ $\qquad Nb\ O_z \rightarrow Nb_2O_5$

Le calcul de l'énergie d'activation nous a permis d'obtenir la valeur de 27,6 Kcal/mole.

c) Influence de la pression

L'influence de la pression d'oxygène sur la cinétique de réaction doit être étudiée dans chacune des zônes I, II, III et IV. (fig. 35)

Dans la zône I, l'influence de la pression est celle que nous avons vue dans le paragraphe précédent. Ce régime cinétique étant le même qu'à plus basse température.

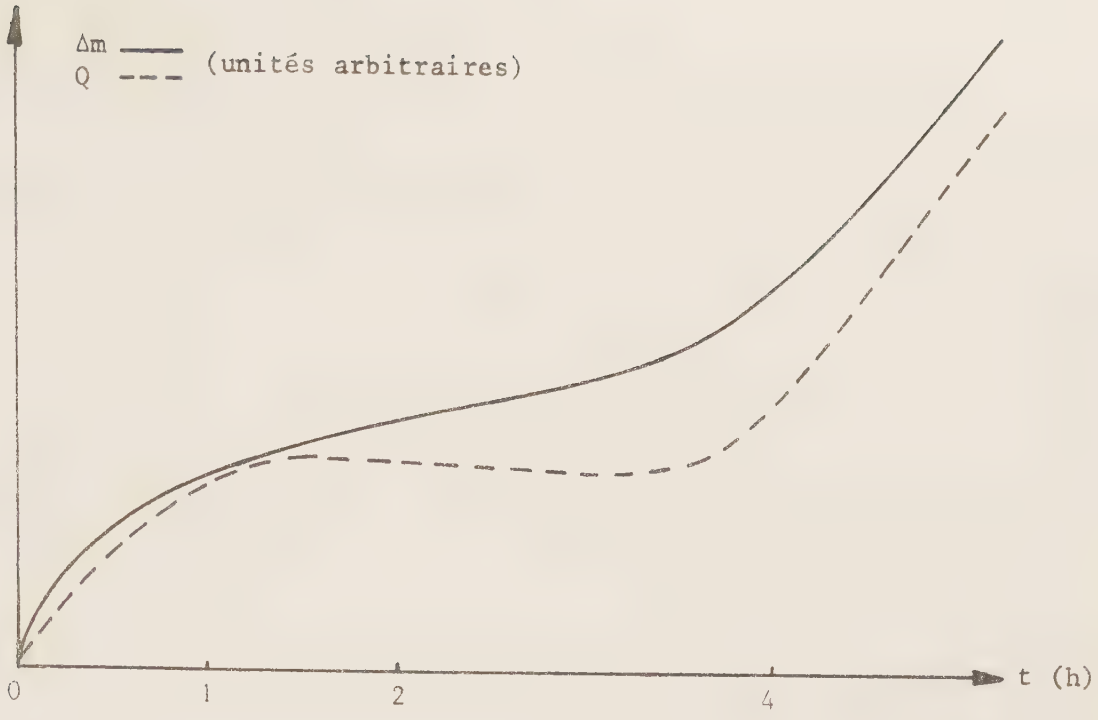


Fig. 37 : Comparaison entre les courbes Q = f (t) et Δm = f (t) à 408°C

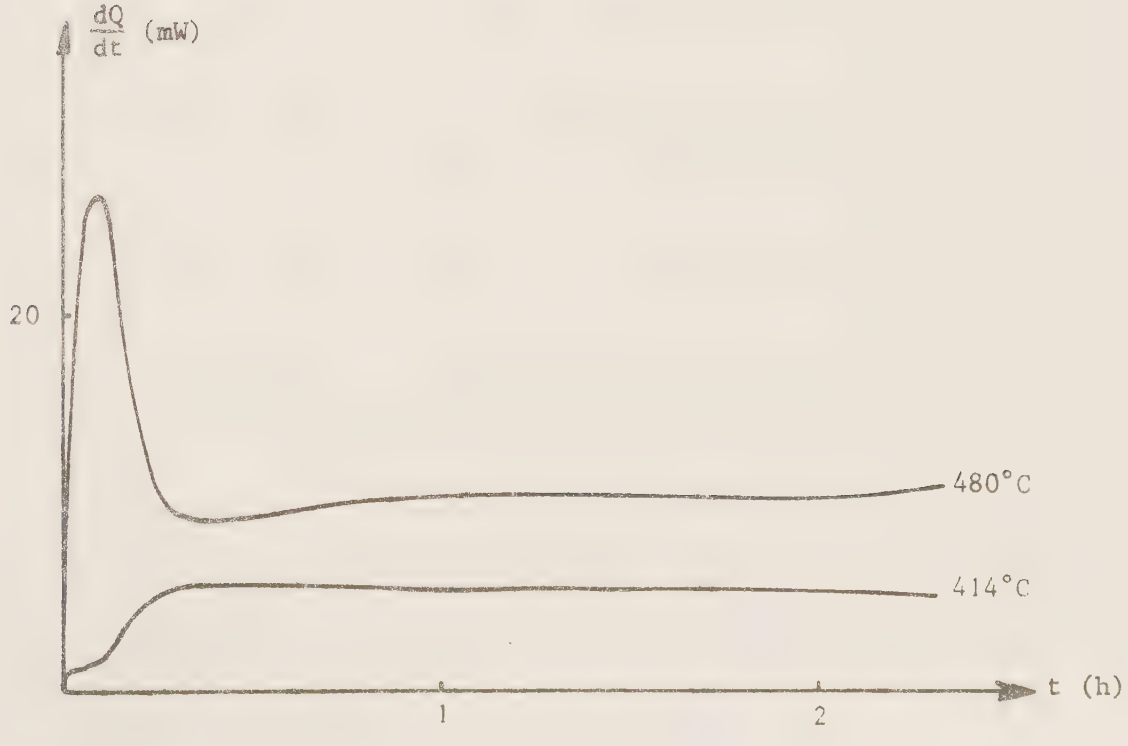


Fig. 38 : Thermogrammes à T = 480°C et T = 414°C

Dans la zône II, s'il n'a pas été possible d'établir une loi de vitesse en fonction de la pression d'une manière qualitative, il semble que la pression d'oxygène ait une influence sur la durée de cette étape. En effet, à P = 0,8 torr, l'étape II dure près de quatre heures alors qu'à une pression de 100 torrs, elle n'apparaît plus. La pression d'oxygène accélère donc la phase antérieure à la germination de telle sorte que, au-delà de quelques torrs, les germes apparaissent tout de suite après la chimisorption.

Dans la zône IV, nous avons tracé la courbe Log K = f (Log P), (fig. 3 la pente moyenne de la courbe obtenue est 0,15, ceci nous amène à conclure que la pression d'oxygène n'a pratiquement pas d'influence sur la cinétique de réaction.

Sachant que Nb_2O_5 est un oxyde de type n à lacunes anioniques et que le régime est simple (c'est-à-dire, que nous pouvons écrire Q = K Δm), il est aisé de conclure que le régime cinétique est voisin d'un cas pur de demi-réaction d'interface interne ; ce qui peut s'écrire dans la notation de BESSON :

Interface interne $\quad 2 < Nb > \rightarrow 2 < Nb^{5+} >^{o}_{5+} + 5 \left(< >^{2+}_{2-} + 2 (e^-)^- \right)$

Interface externe $\quad 5 (O - s) + 5 \left(< >^{2+}_{2-} + 2 (e^-)^- \right) \rightarrow 5 < O^{2-} >^{o}_{2-} + 5 s$

Soit globalement : $\quad 2 < Nb > + 5 (O - s) \rightarrow < Nb_2O_5 > + 5 s$

Il y a migration du défaut de l'interface interne vers l'interface externe.

d) Etude thermogravimétrique

Afin de comparer les courbes Q = f (t) et Δm = f' (t) , une étude thermogravimétrique a été effectuée à une température de 408°C, sous une pression de 100 torrs d'oxygène.

L'étude qualitative de ces courbes (fig. 37) laisse apparaître une différence fondamentale entre elles : alors que la courbe Δm = f (t) est constamment croissante, la courbe Q = f (t) est croissante au début de la réaction, décroissante ensuite (effet endothermique) et croissante enfin.

Remarquons que dans la dernière étape, les effets thermiques dus à la dissolution d'oxygène (≃ + 10 Kcal/At.gr. d'oxygène) sont négligeables devant ceux dus à la formation de Nb_2O_5 (# 90 Kcal/At. d'oxygène).

C - ETUDE A DES TEMPERATURES SUPERIEURES A 440°C

Aux plus hautes températures (supérieures à 440°C), d'autres phénomènes semblent intervenir dans le mécanisme de l'oxydation. La figure 38 montre les différences fondamentales entre deux thermogrammes enregistrés à 480°C et 414°C.

A ces deux températures, le composé formé est Nb_2O_5 de même variété allotropique, mais il semble que la formation de cet oxyde s'effectue suivant deux mécanismes différents.

Entre 450°C et 600°C, les courbes correspondant aux thermogrammes pour une même pression d'oxygène (P = 100 torrs) ont la même allure. Elles sont caractérisées par un "Pic" important au début de la réaction suivi d'un palier légèrement décroissant, ou à 548°C d'un maximum aplati.

L'étude bibliographique, et en particulier les travaux de SHEASBY, montrent que vers 440°C, le sous-oxyde formé en dessous de cette température disparaît, si bien qu'il est probable que la formation de Nb_2O_5 peut s'écrire sous deux formes :

$$<< Nb >> + z << O >> \rightarrow < Nb\ O_z >$$

T < 440°C

$$x < Nb\ O_z > \rightarrow z < Nb\ O_x > + (x - z) < Nb >$$

$$(5 - 2x)(O - s) + 2 < Nb\ O_x > \rightarrow < Nb_2O_5 > + (5 - 2x)\ s$$

T > 440°C

$$(5 - 2z)(O - s) + 2 < Nb\ O_z > \rightarrow < Nb_2O_5 > + (5 - 2z)\ s$$

Remarquons que l'intégration de la courbe $\frac{dQ}{dt} = f(t)$ à 598°C permet, si la masse d'oxygène consommée est connue, de calculer la chaleur de formation de Nb_2O_5 ; en effet, pour une augmentation de masse de 0,178 g, la quantité de chaleur dégagée est de 928 calories.

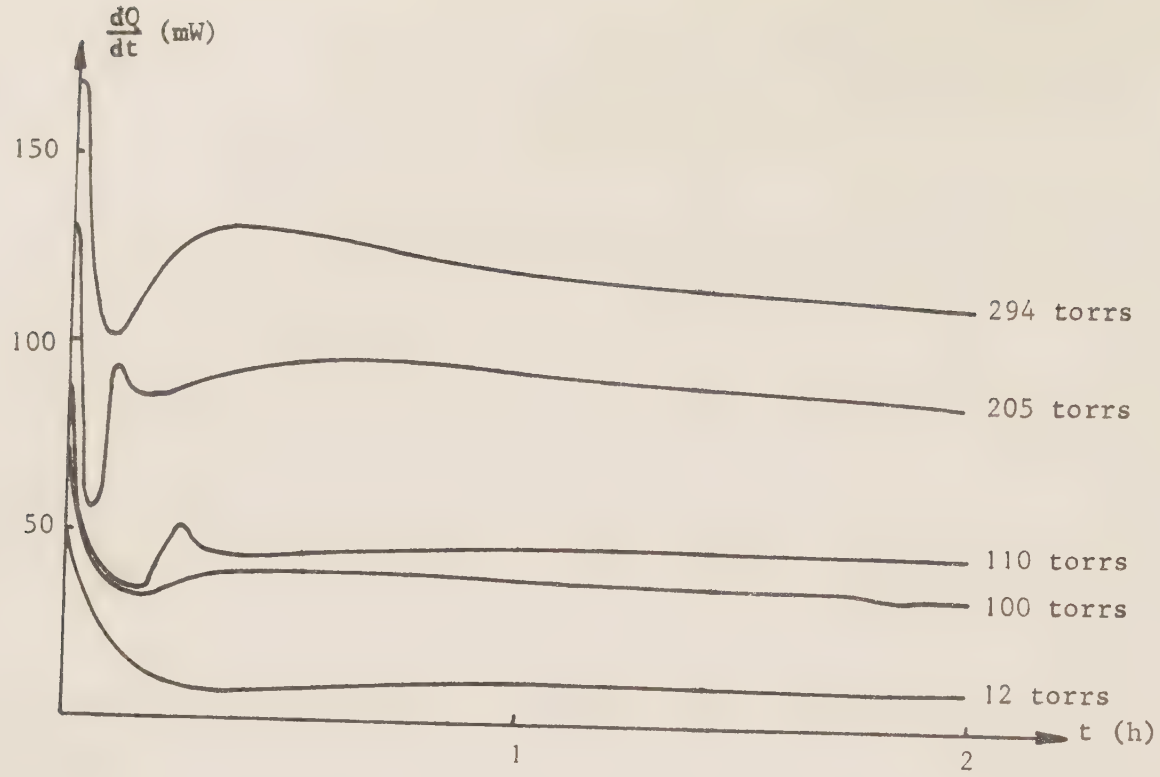


Fig. 39 : Courbe $\frac{dQ}{dt} = f(t)$ à différentes pressions

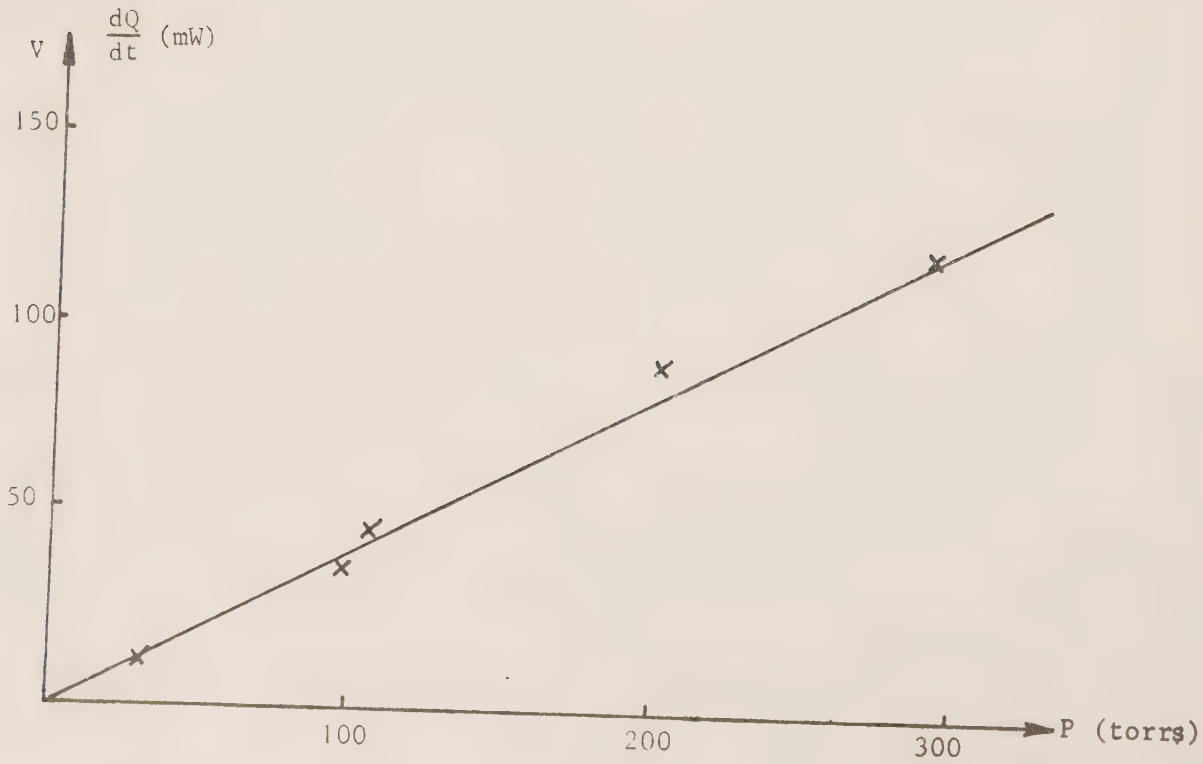


Fig. 40 : Courbe V = f (P) à T = 598°C

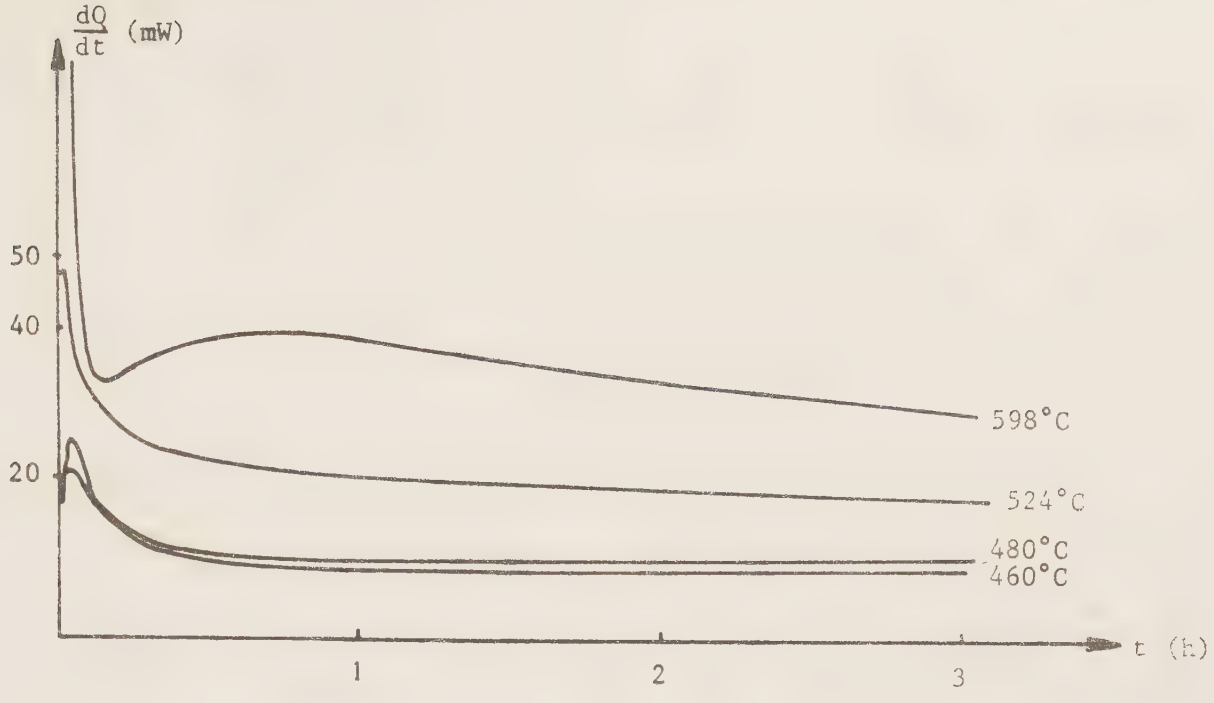


Fig. 41 : Influence de la température entre 450°C et 600°C

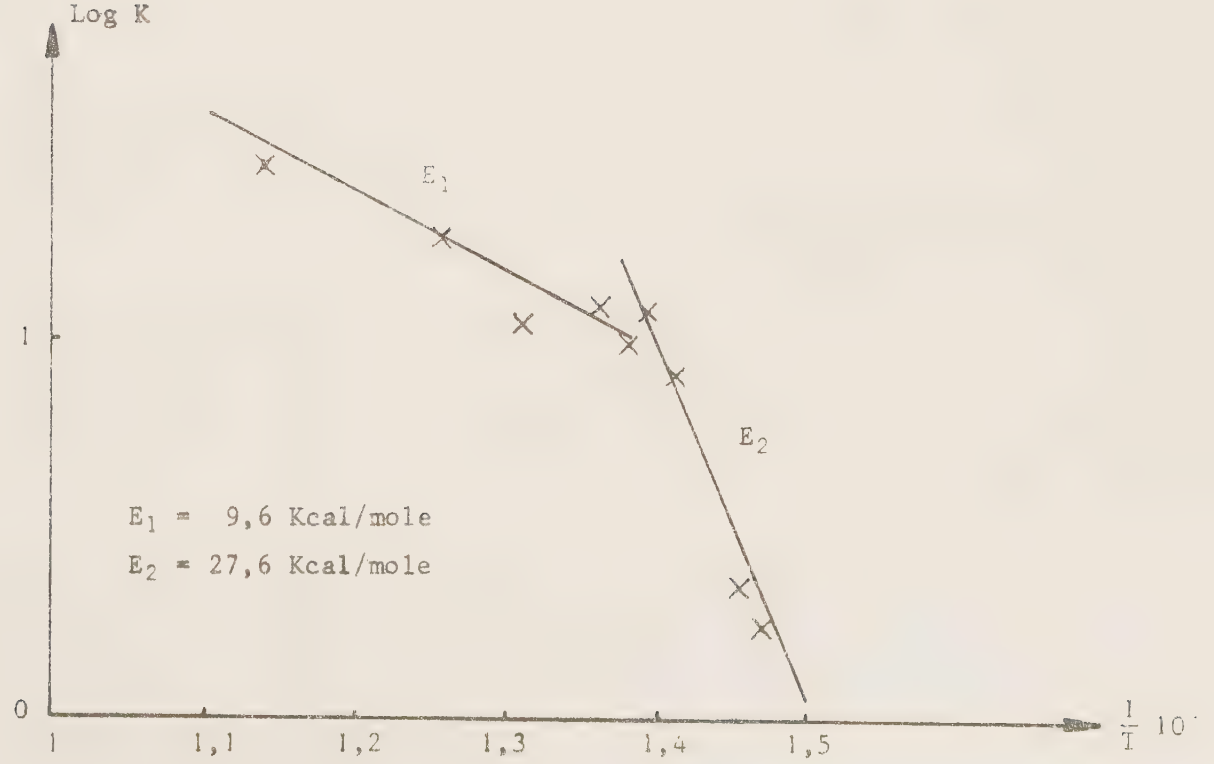


Fig. 42 : Courbe Log K = f $(\frac{1}{T})$

Soit, 928 calories pour $\frac{0,178}{16}$ = 0,011 atome d'oxygène.

La formation de Nb_2O_5 nécessitant 5 atomes d'oxygène, il est facile de calculer l'enthalpie de formation de Nb_2O_5 à 598°C :

$$\Delta H = \frac{928 \times 5}{0,011} = 423 \text{ Kcal/mole}$$

La chaleur de formation de Nb_2O_5 étant (40) de 455 Kcal/mole à T = 298°K est voisine de 450 Kcal/mole à T = 600°C.

Nous voyons que le microcalorimètre nous permet d'obtenir une valeur approchée à 5 % près.

Notons que la différence observée peut s'expliquer par la dissolution endothermique de l'oxygène dans le métal qui se superpose à la formation de Nb_2O_5.

a) Influence de la pression d'oxygène

L'influence de la pression d'oxygène entre 5 torrs et 294 torrs à 598°C, nous permet de voir que la vitesse varie linéairement en fonction de la pression (fig. 39 et 40).

Il y a là une différence importante entre l'influence de la pression à 408°C et celle obtenue à 598°C.

Il doit donc y avoir un changement de régime entre ces deux températures.

b) Influence de la température

A différentes températures entre 450°C et 598°C (fig. 41), nous remarquons la même allure des thermogrammes ; la courbe $\text{Log } K = f(\frac{1}{T})$ permettant de calculer les énergies d'activation, nous montre par la rupture de pente (fig. 42) les deux régimes existant au-dessus et au-dessous de 440°C.

Ainsi, pour des températures inférieures à 440°C, l'énergie d'activation est de 27,6 Kcal/mole. Tandis que pour des températures supérieures, l'énergie d'activation n'est plus que de 9,6 Kcal/mole.

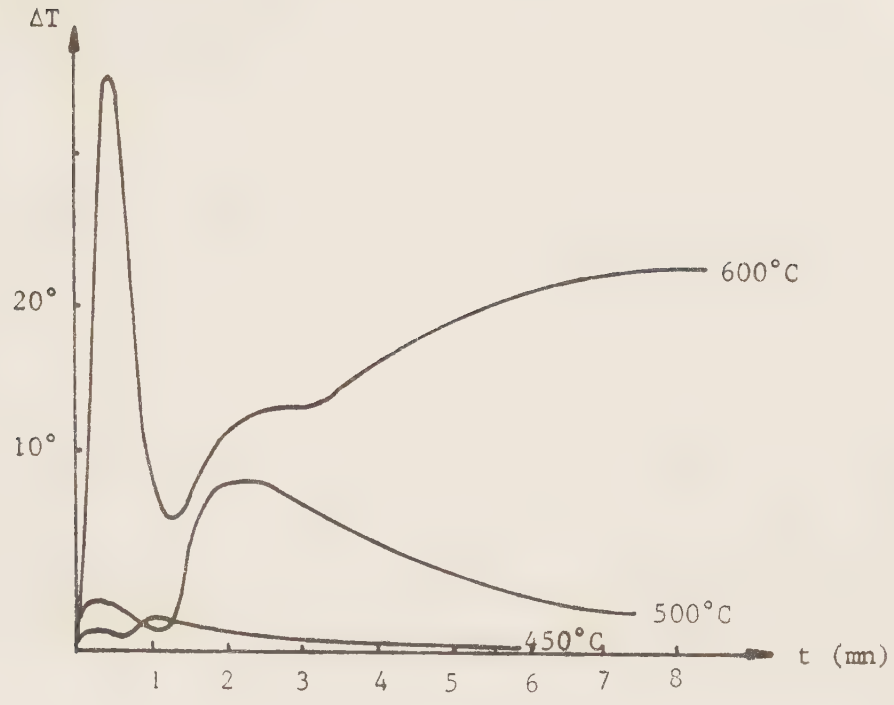


Fig. 43 : Courbes de surtempératures d'après SHEASBY

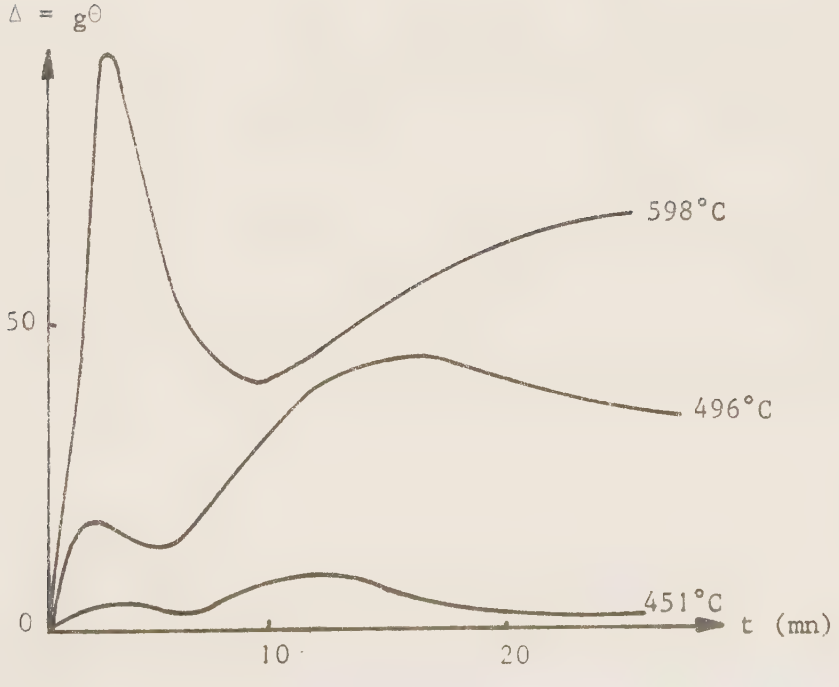


Fig. 44 : Thermogrammes $\Delta = g\Theta = f(t)$ à différentes températures

Remarquons que SHEASBY (27) avait obtenu par thermogravimétrie des valeurs voisines.

c) Interprétation

L'interprétation du changement de régime à 440°C conduit naturellement à l'explication de chacun des deux processus.

Au-dessous de 440°C, le fait que l'influence de la pression d'oxygène soit négligeable et la cinétique de formation de Nb_2O_5 (type n) linéaire permet de penser que la réaction est gouvernée par un processus d'interface interne.

Au-dessus de 440°C, la vitesse décroît après être passée par un maximum, ce qui laisse supposer que la couche de Nb_2O_5 n'est pas parfaitement poreuse. Les études effectuées par SHEASBY montrent que le régime est paralinéaire, ce qui correspondrait à la courbe intégrale $Q = f(t)$.

Au début de la réaction, il y a sans doute chimisorption avec formation de sous-oxydes et dans le même temps germination de Nb_2O_5 .

Il a été supposé (37) que le sous-oxyde $Nb\ O_x$ qui jouerait un rôle important dans l'oxydation en dessous de 440°C n'existerait pas au-dessus de cette température.

Le fait que la vitesse de réaction soit directement proportionnelle à la pression pourrait suggérer que l'oxygène réagisse sous forme moléculaire, ce qui est improbable d'autant plus qu'il réagit sous forme atomique à plus basse température. La littérature laisse apparaître pour l'influence de la pression une dépendance allant de $P^{1/2}$ à P avec pour explication : des différences de pré-traitement de surface ou d'orientations cristallines (37).

L'étude que nous avons effectuée ne permet pas de conclure et nous resterons sur ces dernières hypothèses.

D - ETUDE DES SURTEMPERATURES

Toute réaction chimique provoque au niveau des corps réagissant une variation de température due au fait que la chaleur produite n'est pas évacuée immédiatement de la surface réactionnelle.

Ceci est vrai en particulier au cours des réactions d'oxydation des métaux qui sont accompagnées d'une variation d'enthalpie fortement négative; il y a alors élévation de température à la surface du métal : ce phénomène est appelé surtempérature.

En général, celle-ci est faible par rapport aux températures de réaction et ne modifie que très peu la cinétique. Cependant, dans quelques cas particuliers, elle peut devenir importante et perturber les constantes de vitesse (39).

Le microcalorimètre Calvet de par sa conception peut être un moyen efficace pour mesurer cette surtempérature. En effet, le thermogramme qu'il fournit correspond (à un coefficient constant g près) à la différence de température entre les enceintes externe et interne, c'est-à-dire en fait entre le four et l'échantillon.

Soit $\Delta = f(t) = g(\theta_i - \theta_e)$

$\theta_i - \theta_e$ est en fait la surtempérature

La constante g peut être évaluée grâce à un étalonnage précis de l'appareillage.

Nous ne nous intéresserons pas à l'étude quantitative de la surtempérature ; celle-ci dépendant du milieu réactionnel. Selon que les échanges thermiques entre l'échantillon et le réacteur seront plus ou moins rapides, la surtempérature sera moins ou plus élevée.

Dans le cas de l'oxydation du niobium pur, SHEASBY (27) a effectué une étude systématique de ces variations de températures entre 350°C et 600°C. Il nous a paru intéressant de comparer de manière qualitative l'allure des courbes qu'il obtient à l'aide d'un thermocouple et l'allure de celles que nous procure le microcalorimètre (fig. 43 - 44).

Aux températures de 450°C, 500°C et 600°C, les courbes de surtempérature mesurées par SHEASBY et les thermogrammes ont une allure semblable ; cependant la réponse du microcalorimètre n'étant pas instantanée, il y a un léger décalage sur l'échelle "temps" et une déformation. SHEASBY a montré que cette surtempérature était faible et pratiquement négligeable.

CONCLUSION

Cette étude dont le but essentiel était la mise au point d'une méthode microcalorimétrique pour l'étude des réactions gaz-solide permet de retenir deux conclusions.

D'une part, la méthode est parfaitement utilisable et d'une sensibilité égale ou même supérieure à la plupart des techniques utilisées en général.

D'autre part, elle permet de retrouver des résultats connus (pour le cas du niobium) mais surtout donne des informations complémentaires ; en particulier, elle montre l'importance de la dissolution d'oxygène dans le niobium.

Cependant, l'inertie due à la lenteur des échanges thermiques déforme les courbes et n'autorise l'utilisation de cet appareillage que dans le cas de cinétiques lentes.

La mise au point d'une méthode couplée : thermobalance (ou volumétrie) microcalorimètre Calvet apporterait sans doute une solution idéale pour de telles études.

BIBLIOGRAPHIE

(1) P. GRAVELLE : Rev. gen. therm., 1969, 8, 873.

(2) E. CALVET, H. PRAT : Traité de microcalorimétrie, Masson, Paris, 1956.

(3) Y. THOUVENIN, C. HINNEN, A. ROUSSEAU : Colloque de microcalorimétrie du C.N.R.S., Marseille, 1965.

(4) F.M. CAMIA : J. phys. theor., 1961, 5, 271.

(5) J. BESSON, M. AZZOPARDI, M. CAILLET, P. SARRAZIN, M. SOUSTELLE : J. Chim. phys., 1964, 61, 1018.

(6) H.G. KOLSKY, R.M. GIMER, P.V. GILLES : J. chem. Phys., 1957, 27, 494.

(7) G.D. GONZALES, G. PARRAVAMO : J. Am. Chem. Soc., 1956, 78, 4533, d'après P. PASCAL(15)

(8) J.J. CHESSIEK, YUNG-FANG-YU, A.C. ZETTLE-MAYER : Second intern congress of surface reactivity. Butterworths, Londres, 1957, II, p. 269, d'après P. PASCAL (15).

(9) J. BENARD : L'oxydation des métaux, Gauthier-Villars, Paris, 1962, I, II.

(10) J. BESSON : J. Chim. phys., 1965, 62, 937.

(11) J. BESSON, M. AZZOPARDI, M. CAILLET, P. SARRAZIN, M. SOUSTELLE : J. Chim. phys., 1966, 63, 1049 et J. Chim. phys., 1967, 64, 852.

(12) R.P. ELLIOTT : Trans. Am. Soc. Met., 1960, 52, 990.

(13) A.V. SEYBOLT : Trans. Am. Inst. Met. Eng., 1960, 200, 774.

(14) A.P. LITMAN : Phys. Stat. Sol., 1965, 11, 47.

(15) P. PASCAL : Chimie minérale, Masson, Paris, 1962, XX, p. 528.

(16) E. GEBHART, R. ROTHENBACHER : Z. Metal., 1963, p. 443.

(17) F. TROMBE : C.R. Acad. Sci., 1944, 218, 457, d'après J. BENARD (9).

(18) J. BESSON, M. AZZOPARDI, M. CAILLET, P. SARRAZIN, M. SOUSTELLE : J. Chim. phys., 1966, 63, 1049.

(19) E. FROMM : J. Less. Common Met., 1968, 14, 113.

E.A. GULBRANSEN, K.F. ANDREW : J. electrochem. Soc., 1949, 96, 364.

E.A. GULBRANSEN, KF. ANDREW : Trans. A.I.M.E., 1950, 188, 586.

P. KOFSTAD, H. KJOLLESDAL : Trans. A.I.M.E., 1961, 221, 285.

(23) P. KOFSTAD, S. ESPEVIK : J. electrochem. Soc., 1965, 112, 153.

(24) T. HURLEN : J. Inst. Met., 1959-60, 88, 301.

(25) J.S. SHEASBY, G.R. WALLWORK : J. electrochem. Soc., 1966, 113, 1255.

(26) J.S. SHEASBY, G.R. WALLWORK : J. electrochem. Soc., 1968, 115, 695.

(27) J.S. SHEASBY : Agard Conf. Proc., 1970, 52, 11.

(28) J. STRINGER : Met. Rev., 1966, 11, 113.

(29) J. STRINGER : Acta Met., 1969, 17, 1 227.

(30) N. NORMAN, P. KOFSTAD, O.J. KRUDTAA : J. Less. Common Metals, 1962, 10, 124.

(31) G. BRAUER, H. MULLER, G. KUHNER : J. Less. Common Metals, 1962, 4, 583, d'après P. KOFSTAD (37).

(32) N. NORMAN : J. Less. Common Metals, 1962, 4, 124.

(33) P.E. BLACKBURN : J. Electrochem. Soc., 1962, 109, 1 142, d'après P. KOFSTAD (37).

(34) B. COX, T. JOHNSTON : Trans. A.I.M.E., 1963, 227, 36.

(35) G. DALLIBARD : Thèse, Orléans, 1970.

(36) C.T. SIMS, W.D. KLOPP, R.I. JAFFEE : Trans. Am. Soc. Met., 1958, 51, 282.

(37) P. KOFSTAD : High temperature oxidation of metals, John Wiley, New York, 1966.

(38) M. SOUSTELLE, R. LALAUZE : C.R. Acad. Sci., 1971, 272, 359.

(39) J. BESSON, J.M. HERRMAN, K. ZANKEL : Rapport C.E.A., 1968, R. 3 561.

(40) O.KUBASCHEWSKI, E. EVANS : La thermochimie en métallurgie, Gauthier-Villars, Paris, 1964.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

1ère partie

Chap. I : APPAREILLAGE

A - Théorie du microcalorimètre

a) Généralités sur la microcalorimétrie
b) L'élément microcalorimétrique
c) Théorie du microcalorimètre

B - Correction de l'inertie

C - L'ensemble microcalorimétrique

a) Le microcalorimètre
b) Régulation programmation de température
c) Détection des signaux

D - Adaptation à l'étude des réactions gaz-solide

E - Etalonnage du microcalorimètre

a) Production d'un effet Joule
b) Evaluation des constantes de l'appareil

F - Signification cinétique du signal

a) Base théorique
b) Comparaison avec la thermogravimétrie

Chap.II : ETUDE THEORIQUE

A - Présentation de l'étude

B - Effets thermiques des étapes élémentaires

a) Dissociation
b) Adsorption physique
c) Adsorption chimique

d) Diffusion

e) Réactions d'interfaces

C - Effets thermiques dus à d'autres phénomènes

a) Dissolution de gaz dans les métaux

b) Transformation d'oxydes

D - Analyse de cas purs

a) Dissociation

b) Cinétique pure d'adsorption

c) Autres cas purs

E - Cas mixtes

F - Cas : dissolution + réaction

G - Conclusion

2ème partie

Chap. I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chap.II : TECHNIQUE OPERATOIRE

A - Préparation des échantillons

a) Considérations générales

b) Préparation de l'échantillon

B - Technique opératoire

C - Phénomènes thermiques liés à la pénétration du gaz dans les cellules

a) Etude qualitative

b) Etude quantitative

1) Influence de la pression

2) Influence de la température

D - Influence du polissage sur les courbes cinétiques

Chap.III : ETUDE EXPERIMENTALE

A - Etude de l'oxydation du niobium à des températures supérieures à 400°C

a) Etude qualitative des courbes obtenues

b) Influence de la température sur le régime pseudo-parabolique

c) Influence de la pression d'oxygène

d) Etude thermogravimétrique

e) Essai d'interprétation

B - Oxydation du niobium à des températures voisines de 410°C

a) Analyse qualitative des courbes obtenues

b) Influence de la température

c) Influence de la pression

d) Etude thermogravimétrique

C - Etude à des températures supérieures à 440°C

a) Influence de la pression d'oxygène

b) Influence de la température

c) Interprétation

D - Etude des surtempératures

CONCLUSION

VU

Grenoble, le

le Président de la thèse

VU, et permis d'imprimer,

Grenoble, le

le Président de l'Université
Scientifique et Médicale